ИЗДАТЕЛЬСТВО
МИР

STUDIENBÜCHEREI

W. Haberditzl

Bausteine der Materie und chemische Bindung

VEB Deutscher Verlag
der Wissenschaften

BERLIN 1972

В. Хабердитцл

Строение материи и химическая связь

Перевод с немецкого
канд. хим. наук В. В. ДУНИНОЙ

Под редакцией
доктора хим. наук Н. С. ЗЕФИРОВА

ИЗДАТЕЛЬСТВО «МИР»
Москва 1974

УДК 541.57+61

Книга представляет собой введение в современную теоретическую химию. Она знакомит читателей с большей частью применяемых в настоящее время методов исследования строения молекул.

Книга предназначается для студентов младших курсов высших учебных заведений, а также для преподавателей средней школы.

Редакция литературы по химии

В. ХАБЕРДИТЦЛ

Строение материи и химическая связь

Редактор Т. А. Румянцева.
Художник Н. А. Яшук.
Художественный редактор Н. Г. Блинов.
Технический редактор Е. С. Герасимова.
Корректоры Н. А. Матюхина и В. И. Постнова

Сдано в набор 6/II 1974 г. Подписано к печати 12/VI 1974 г. Бумага тип. № 1
84×108¹/₃₂=4,63 бум. л. 15,54 усл. печ. л. Уч.-изд. л. 13,72. Изд. № 3/7316.
Цена 1 р. 15 к. Зак. 208.

ИЗДАТЕЛЬСТВО «МИР»
Москва, 1-й Рижский пер., 2.

Московская типография № 11 Союзполиграфпрома при Государственном комитете Совета Министров СССР по делам издательств, полиграфии и книжной торговли. Москва, 113105, Нагатинская ул., 1.

$X\frac{20503\text{-}101}{041(01)\text{-}74}101-74$

ПРЕДИСЛОВИЕ

Бурное развитие химии в наши дни с неизбежностью диктует необходимость пересмотра традиционных учебных курсов. Отличительная черта современного этапа развития химии — проникновение в нее идей, методов и, если можно так сказать, «образа мышления» наиболее фундаментальной теории современного естествознания — квантовой механики. Если ранее каждая из областей химии — неорганическая, органическая, физическая — были в значительной мере изолированными дисциплинами, использующими свои, локальные концепции и представления, то в настоящее время появляется возможность общего теоретического подхода к химии. Очевидно, что теоретическим базисом такого подхода должна быть квантовая химия.

Таким образом, вопрос создания учебных пособий, излагающих теоретические основы химии и пригодных для начальной стадии обучения в высшей школе, не требует пояснений. Именно к таким учебным пособиям и можно отнести предлагаемую читателям книгу В. Хабердитцла. Реформа университетских программ обучения в ГДР стимулировала создание учебников нового типа, таких, как «Anorganikum», «Organikum»*, «Analytikum»**. Хотя данную книгу можно рассматривать как теоретическое дополнение к «Неорганикуму», фактически она представляет собой самостоятельное оригинальное учебное пособие.

Главное достоинство книги заключается в достаточно строгом и систематизированном теоретическом подходе к химическим явлениям и объектам на основе самых современных представлений. Автор смело отбрасывает устаревшие, хотя и привычные (поскольку они переходят из учебника в учебник) концепции, например планетарную модель Бора, и вводит новейшие теории даже на этой, начальной стадии обучения. При этом удачно найдено решение сложнейшей методической альтернативы: В. Хабердитцлу удалось добиться простоты изложения (с привлечением минимального математического аппарата) и избежать вульгаризации при относительно малом объеме книги. Таким образом, педагогическая ценность данной книги несомненна.

---

* Есть русский перевод: «Общий практикум по органической химии», изд-во «Мир», М., 1965.

** Готовится к печати в переводе на русский язык («Мир», 1975).

Недостатки книги, как это часто бывает, являются продолжением ее достоинств. Очевидно, что изложить все теоретические разделы в равной степени удачно чрезвычайно трудно. И действительно, некоторые разделы написаны предельно конспективно. Можно также не соглашаться с относительной оценкой значения отдельных разделов. Однако мы отказались от значительного дополнения текста и ограничились лишь необходимыми примечаниями. Существенной переработке и дополнению подверглась только библиография. Нам это казалось необходимым с учетом того, что краткость изложения некоторых разделов может стимулировать самостоятельное углубленное изучение ряда вопросов с привлечением дополнительной литературы.

Считаем необходимым отметить также хотя и не первостепенно важную, но все же такую существенную деталь, как довольно живой стиль изложения. Автор часто использует нестандартные или необщепринятые (даже в немецкой литературе) формулировки и термины. Мы по возможности старались сохранить эту особенность и изменяли терминологию на принятую у нас только в тех случаях, когда появлялась альтернатива явного непонимания. Кроме того, при переводе была опущена небольшая глава, посвященная симметрии: на наш взгляд, она написана излишне бегло и фрагментарно и не может служить для обучения (даже начального) теории групп.

В заключение еще раз подчеркнем, что данную книгу можно считать новаторской в методическом и педагогическом аспектах. Аналогичные учебные пособия в СССР пока отсутствуют, и, несмотря на отмеченные недостатки, книга будет, несомненно, полезной широкому кругу читателей.

Н. Зефиров

ПРЕДИСЛОВИЕ АВТОРА

Усвоение теории химической связи учащимися в первые годы обучения затруднено из-за отсутствия соответствующей литературы на немецком языке, тогда как нарастание информации в этой области на английском языке идет лавинообразно.

Квантовая химия только недавно заняла прочное место в системе университетского образования химиков, и дидактический и литературно-методический опыт высшей школы еще довольно скуден. Особая дилемма возникает в результате вполне обоснованного требования: излагать основы теории с учетом достаточной математической подготовки. То, что с точки зрения чистого теоретика кажется в настоящей книге совершенно очевидным, составляет предмет справедливых забот для методиста. Например, указания на границы применимости одноэлектронной модели должны уберечь читателя как от некритической переоценки, так и от преждевременного пессимизма при первом, качественном знакомстве с трудными понятиями.

Первая часть этой книги опирается преимущественно на главу «Строение материи», которую автор написал для «Неорганикума», изданного проф. Л. Колдитцем. Здесь математические требования минимальны, предполагается только наличие некоторых навыков в дифференцировании. Вторая часть представляет собой первое введение в квантовохимический аппарат, включая элементарную теорию МОХ. Здесь также используется только математический материал первого года обучения.

Необходимость быстрого издания этого, как мы считаем пробного пособия, содержащего введение в теорию связи для учащихся первого года обучения, обусловлена происходящим сейчас превращением химии из описательной

науки в точную и вытекающим отсюда быстрым процессом изменения обучения химии.

Чем раньше студент познакомится с основными положениями квантовой химии, тем скорее сможет понять изменения в структуре химической науки и увидеть взаимосвязи, которые никоим образом не являются чисто теоретическими, но имеют и чисто практический выход.

Я благодарен проф. д-ру Л. Колдитцу за идею создания этой книги и многочисленные ценные предложения. Я должен выразить здесь также благодарность д-ру В. Шмидту и К. Дорингу за полезные указания. Наконец, я выражаю благодарность и признательность фрау Э. Швидерек за техническую помощь. Особую благодарность я выражаю издательству Deutscher Verlag der Wissenschaften за сотрудничество в работе.

В. Хабердитцл

ЧАСТЬ I

Основные понятия химической связи

1. АТОМИСТИЧЕСКАЯ СТРУКТУРА МАТЕРИИ

Развитие современных представлений о структуре материи началось с первых попыток людей глубже проникнуть в сущность окружающих их вещей. Такие свойства материи, как дискретность и движение, которые сейчас для нас даже мысленно совершенно неотделимы от материи, были предметом обсуждения еще греческой натурфилософии. Понятие «атом» (ατομοζ — неделимый) было введено Демокритом в V в. до нашей эры. Каждому, кто приступает к изучению химии, следует ознакомиться с историческим развитием атомистических представлений в химии, за которым последовало зарождение кинетической теории. В данной главе в сжатой форме представлен основной экспериментальный материал, который положил начало атомистической теории материи. Этот экспериментальный материал способствовал появлению *теоретической химии*.

1.1. Закон сохранения массы

Закон сохранения массы при химических превращениях впервые был сформулирован Ломоносовым (1748) и им же проверен экспериментально (1756, взаимодействие свинца с воздухом в запаянном стеклянном сосуде). Независимо и несколько позднее Лавуазье (1774) доказал справедливость этого закона на основании собственных опытов.

В 1908—1909 гг. Ландольт и Йотвэс подтвердили сохранение массы при химических реакциях в закрытых системах с максимально достижимой точностью (ошибка $\leqslant 10^{-6}\%$).

Результатом современного развития атомной физики и теории относительности явилось доказательство идентичности закона сохранения массы и закона сохранения энергии (Ломоносов, 1748; Майер, 1842). Закон соотношения массы и энергии (Эйнштейн) гласит, что каждое изменение энергии системы связано с изменением массы

$$\Delta E = c^2 \Delta m.$$

Здесь коэффициент пропорциональности — квадрат скорости света; это чрезвычайно большое число по сравнению с величиной Δm, измеренной в обычных единицах. Поэтому изменения массы при химических реакциях, связанные с изменением энергии указанным соотношением, нельзя доказать современными экспериментальными методами. (Например, при сжигании 1 г водорода до воды изменение массы составляет $1{,}576 \cdot 10^{-9}$г.) Однако при ядерных реакциях, сопряженных с очень большими изменениями энергии, приведенное выше соотношение может быть подтверждено экспериментально.

Сохранение массы при химических превращениях (с учетом указанных ограничений) является также логическим следствием атомной гипотезы: если исходить из того, что при химических реакциях атомы — мельчайшие элементарные частицы, составляющие вещество,— не изменяются, а только соединяются друг с другом, то, естественно, что массы при этом должны оставаться неизменными.

1.2. Закон постоянных и кратных отношений

Изучение изменения масс при химических реакциях привело Рихтера (1791), Пруста (1799) и Дальтона (1799 или 1802) к формулировке основных законов стехиометрии:

1. Соотношения масс элементов или составных частей данного соединения всегда постоянны.

2. Если два элемента соединяются друг с другом в нескольких соотношениях, эти соотношения масс, как правило, относятся друг к другу как небольшие целые числа.

Развитие Дальтоном (1803) этих представлений привело к окончательному внедрению атомистических представ-

лений в химии. По Дальтону, атомам каждого элемента можно приписать некоторую относительную массу. Произвольно приняв *атомный вес* какого-либо определенного элемента за единицу (Дальтон выбрал для этого водород), на основании законов стехиометрии можно определить атомные веса всех элементов. Это отражает количественную сторону законов стехиометрии.

1.3. Закон Гей-Люссака, Гумбольта и Авогадро. Химические уравнения

Гей-Люссак и Гумбольт в 1805 г. установили, что газы реагируют друг с другом только в целочисленных объемных соотношениях, например:

1 объем кислорода + 2 объема водорода = 2 объема воды (пар),

1 объем хлора + 1 объем водорода = 2 объема хлористого водорода,

1 объем азота + 3 объема водорода = 2 объема аммиака.

Эти закономерности проще всего понять, если предположить, что равные объемы реагирующих газов (при одинаковом давлении и температуре) содержат одинаковые количества мельчайших частиц. При этом вслед за Авогадро (1811) следует предположить, что частицы, образующиеся при соединении атомов газообразных элементов, участвующих в приведенных выше реакциях, являются молекулами. Гипотеза Авогадро имела первостепенное значение для общего развития химии, потому что благодаря ей стало возможным составление химических уравнений.

Так, согласно закону Авогадро, уравнение синтеза воды должно выглядеть следующим образом:

$$1O_x + 2H_y = 2H_yO_{0,5x},$$

где x должен иметь значение по меньшей мере 2; значение y может быть оценено только путем привлечения других реакций водорода с газами, например:

$$1H_y + 1Cl_z = 2H_{0,5y}Cl_{0,5z}$$

или

$$3H_y + 1N_w = 2N_{0,5w}H_{1,5y}.$$

Оказывается, что $y = z = w$ и равно по меньшей мере 2. Более того, нельзя найти ни одной реакции, для которой необходимо было бы предположить, что $x > 2$ и $y > 2$. Отсюда следует, что $x = y = 2$,

и формула воды записывается как H_2O. Существует метод непосредственного определения числа атомов в молекуле, который основан на измерении удельной теплоемкости (см. гл. 2).

1.4. Идеальные газы, уравнение состояния, определение молекулярных весов

Приведенные выше законы химических реакций газов выполняются тем более строго, чем ниже давление и выше температура. Физические законы, которые обсуждаются ниже, также справедливы только для идеализированного предельного состояния материи с максимально возможными разрежением и температурой. Это и есть состояние идеального газа.

Для идеальных газов справедливо следующее уравнение:

$$\frac{p \cdot v}{T} = C, \qquad (1)$$

где p — давление, v — объем, T — абсолютная температура и C — постоянная (для определенного количества данного газа).

Уравнение идеальных газов было выведено на основании следующих законов, установленных эмпирически.

1. Закон Бойля — Мариотта: $T = \text{const}$, $pv = \text{const}$, следовательно, зависимость давления от объема графически выражается гиперболой (изотерма).

2. Закон Гей-Люссака: $p = \text{const}$, $v = v_0 \left(1 + \frac{1}{273,16} t\right)$,

где t — температура по Цельсию и v_0 — объем при 0 °C.

Если определить абсолютную температуру, или температуру по Кельвину, как $T = 273,16 + t$, то

$$\frac{v}{T} = \frac{v_0}{273,16} = \frac{v_0}{T_0} = \text{const}.$$

Согласно Авогадро, все газы с одинаковыми v, p и T состоят из равного числа молекул, поэтому для константы C в уравнении (1) можно записать

$$C = k \cdot N, \qquad (2)$$

где N — число молекул в объеме v.

Примем теперь определенное число молекул N_L за химическую единицу количества вещества. [Количество вещества в граммах, численно равное его атомному или молекулярному весу, называется грамм-атомом или грамм-молекулой (сокращенно — моль) соответственно.] Ранее 1 моль относили к 32 г кислорода. (Как будет показано ниже, наряду с изотопом ^{16}O кислород содержит, хотя и в меньшей мере, изотопы ^{17}O и ^{18}O. Поэтому необходимо иметь в виду разницу между изотопным весом и «химическим атомным весом».) Сейчас окончательно принято, что 1 молю соответствует столько частиц, сколько их содержится в 12 г изотопа ^{12}C (подробнее см. разд. 4.4).

Действительное число молекул в 1 моле позднее было определено различными методами. Впервые это сделал Лошмидт (1865); это число называют числом Лошмидта*, и оно составляет

$$N_L = (6{,}02252 \pm 0{,}00009) \cdot 10^{23} \text{ моль}^{-1}.$$

Его значение чрезвычайно велико: если для иллюстрации предположить, что в мировой океан был вылит 1 л «маркированной» воды (например, меченной изотопом), то после полного перемешивания в 1 л морской воды можно было бы обнаружить примерно 20 000 «меченых» молекул воды.

Справедливы также следующие соотношения: $N = n \cdot N_L$ (n — число молей), $M = N_L \cdot m_M$ (M — молекулярный вес, m_M — вес 1 молекулы) и $n = m/M$ (m — вес). Используя эти соотношения, из уравнений (1) и (2) можно получить уравнение состояния идеальных газов

$$\frac{pv}{T} = \frac{m}{M} \cdot k \cdot N_L = n \cdot R. \tag{3}$$

Константы k и N_L входят в состав газовой постоянной R: $R = k \cdot N_L$; константу k называют постоянной Больцмана. Численные значения k и R зависят от размерности переменных в уравнении (3). Для R они приведены в табл. 1; $k = 1{,}381 \cdot 10^{-16}$ эрг/град.

---

* Приведенное здесь и далее число N_L принято называть числом Авогадро, тогда как число Лошмидта определяется как число молекул в 1 см^3 газа при нормальных условиях. Число Авогадро (N) и число Лошмидта (N_L) связаны соотношением $N = N_L \cdot V_0$, где V_0 — объем 1 грамм-молекулы газа при нормальных условиях.— *Прим. ред.*

Таблица 1

Численные зиачения газовой постояииой в разных едииицах измереиий

Размерность	$\frac{л \cdot атм}{град \cdot моль}$	$\frac{тор \cdot см^3}{град \cdot моль}$	$\frac{эрг}{град \cdot моль}$	$\frac{Дж}{град \cdot моль}$	$\frac{кг \cdot см}{град \cdot моль}$	$\frac{кал}{град \cdot моль}$
R	0,08205	62396	$8{,}314 \cdot 10^7$	8,314	0,8477	1,987

Уравнение (3), которое позволяет определять молекулярные веса, может быть записано при помощи различных других параметров:

а) через молярный объем $V = v/n = M/\rho$ (где ρ — плотность)

$$pV = RT.$$

Молярный объем идеального газа не зависит от природы газа; при 0 °С и 1 атм он составляет $V_0 = 22{,}415$ л/моль;

б) через концентрацию вещества $c = n/v$ [моль/л]

$$p = cRT.$$

Несколько слов о практическом определении молекулярных весов с помощью уравнения (3). При экспериментальном определении задают две или три величины, тогда другие параметры можно определить. Различают следующие методы:

Дюма (T, p и v заданы, определяют m),

Гей-Люссака, Гофмана (T и m заданы, определяют p и v),

Мейера (T, p и m заданы, определяют v).

Ниже кратко описаи метод Мейера (рис. 1). Навеску исследуемого вещества опрокидывают на дно нагретой испарительной трубки при помощи клапана, расположенного вверху слева. Возиикающие в результате испарения образца пары вытесняют из горячей трубки равное по объему количество горячего воздуха. Далее, этот «избыток» газа улавливается при помощи калиброванной трубки, заполиенной предварительно водой. Таким образом, непосредственно измеряют тот объем, который определенное количество воздуха занимает при комнатной температуре, но при температуре нагретой трубки это же количество воздуха занимает объем, равный объему паров исследуемого вещества.

Пример определения. Взвешено вещество, для которого элементный анализ дает формулу $(C_2H_4O)_x$. Следовательно, $M = 44x$ и надо определить значение x. Для этого вполне достаточно той точности, какую дает метод определения молекулярных весов по Мейеру, хотя исследуемое вещество находится не в состоянии идеального газа. Если, например, находят, что $M = 88{,}2$, то исследуемому веществу с определенностью можно приписать формулу $C_4H_8O_2$.

Для более точного измерения молекулярных весов необходимо проводить измерения при разных давлениях и проводить экстраполяцию к $p = 0$.

1.5. Идеальное твердое тело

Чтобы получить более полное представление о строении материи, кроме предельного случая идеальных газов, необходимо рассмотреть с атомистических позиций «противоположное» предельное состояние материи — так называемое «идеальное» твердое тело, к которому почти приближаются кристаллы при очень низких температурах. Здесь наименьшими элементами структуры служат атомы (например, у алмаза) или электрически заряженные частицы — ионы (например в случае хлористого натрия), которые образуют правильную решетку с определенной симметрией. Структуру пространственной решетки можно исследовать при помощи рентгеновского излучения (см. разд. 6.4.1). Простые модели подобных структур мож-

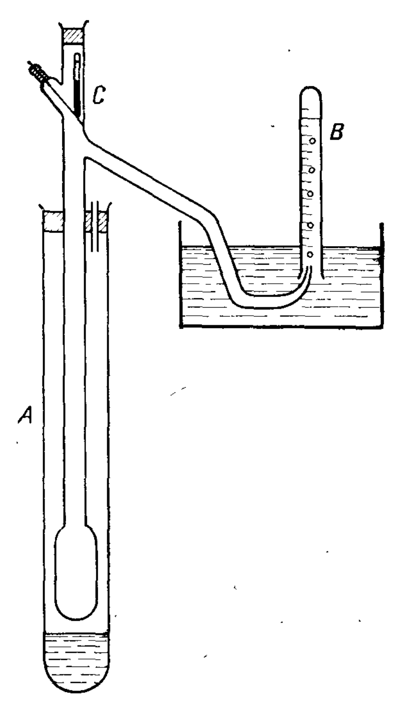


Рис. 1. Прибор для определения молекулярных весов методом Мейера.

A — испарительная трубка с нагревательным кожухом, *B* — трубка-ловушка, *C* — исследуемое вещество.

но изобразить в виде плотнейшей упаковки шаров. На рис. 2 показаны две возможности такой плотнейшей упаковки шаров с разной симметрией. Шары в нижнем слое (незаштрихованные шары) обозначены *A*. Ближайший слой расположенных выше шаров (заштрихованные шары *B*) помещен над «пустотами» между шарами. При наложении третьего слоя шаров возникает необходимость выбора между двумя типами углублений слоя *B*, отличающимися своим расположением относительно слоя *A* — либо над

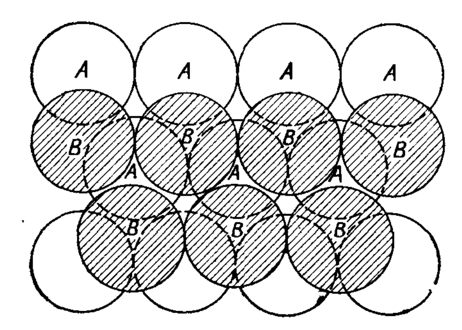


Рис. 2. Два слоя плотнейшей упаковки шаров.

шарами (первый случай), либо над пустотами между шарами (второй случай). Если при упаковке третьего слоя реализуется первый случай, шары третьего и всех нечетных слоев занимают положения, одинаковые с положениями шаров первого слоя. Это — *гексагональная плотнейшая упаковка шаров* (рис. 4). Если осуществляется второй случай, то образуется *кубическая плотнейшая упаковка шаров* (рис. 3). При обеих плотнейших упаковках каждый шар имеет в качестве ближайших соседей 12 других шаров.

Простые геометрические соображения позволяют судить о размерах структурного элемента решетки из молярных объемов веществ, тип упаковки для которых известен. Так, например, простым расчетом можно показать, что заполнение пространства при гексагональной плотнейшей упаковке составляет 74%, следовательно,

$$\frac{4\pi}{3} r^3 N_L = 0{,}74V,$$

откуда легко получить выражение для радиуса шара

$$r = 0{,}56\sqrt[3]{\frac{V}{N_L}}.$$

Если взять ртуть с $V = 14{,}8$ см^3·моль$^{-1}$, то для нее $r = 1{,}63$ Å.

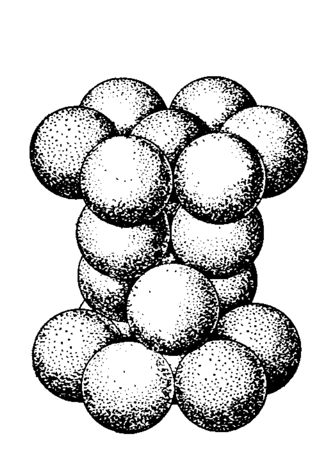


Рис. 3. Кубическая плотнейшая упаковка.

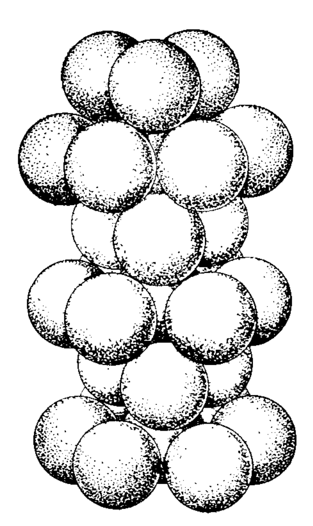


Рис. 4. Гексагональная плотнейшая упаковка.

Наоборот, если предположить, что радиус частицы известен, можно приближенно определить N_L. В настоящее время определение атомного строения твердых тел осуществляют методами дифракции рентгеновских лучей или электронов (см. разд. 6.4.1). Кроме того, с помощью электронного или ионного микроскопа его можно непосредственно наблюдать. Реальные состояния веществ, интересующие химика, лежат между граничными случаями — идеальным газом и идеальным твердым телом. Ниже будут рассмотрены несколько более подробно определенные типы таких промежуточных состояний, как жидкости и «реальные газы».

2. КИНЕТИЧЕСКАЯ ТЕОРИЯ МАТЕРИИ

В разд. 1.1 мы убедились, что представление о дискретной структуре материи и понятия «атом» и «молекула» составляют фундамент научной химии. Отправной точкой кинетической теории, в частности кинетической теории газов, основные положения которой были разработаны Клаузиусом, Максвеллом и Больцманом, послужило второе основополагающее свойство материи. Эта теория постулирует, что атомы и молекулы находятся в постоянном движении. Прежде всего рассмотрим поступательное движение молекул в идеальном газе, используя законы классической механики.

Молекулы газов изменяют первоначальные направление и скорость при упругих соударениях друг с другом и со стенками, ограничивающими объем. Согласно основной теореме, высказанной впервые Максвеллом, кинетическая энергия молекул разных сортов при усреднении во времени одинакова независимо от их массы (закон равного распределения). Сумма воздействий ударов на стенку проявляется как давление газа.

Предположим, что какая-то молекула (масса m, скорость w) сталкивается со стенкой при движении в перпендикулярном ей направлении и упруго отражается от нее. При этом она передает стенке импульс $2mw$ (удвоенный первоначальный импульс, который при ударе меняет знак). Пусть в каждом кубическом сантиметре, соседнем со стенкой, находится N_1 молекул, причем $^1/_6$ часть их движется в направлении, перпендикулярном стенке. (Для упрощения мы предполагаем, что каждая треть молекул движется в направлении осей координат, причем половина из них — в одном, а половина в противоположном направлении.) Тогда за 1с $\frac{N_1}{6}\cdot w$ молекул наталкивается на стенку (так как те молекулы, которые находятся на расстоянии $w\cdot$[1 с], могут за 1 с достигнуть стенки). Импульс, переданный стенке этими молекулами за 1 с, составляет

$$2mw\cdot\frac{N_1}{6}w. \quad (4)$$

Таким образом, мы получаем давление p как импульс, переданный за 1 с на 1 см²

$$p=\frac{N_1}{3}m\overline{w^2}=\frac{\rho}{3}\overline{w^2}, \quad (5)$$

где $\overline{w^2}$ — усредненный квадрат скорости молекул. (Более строгий вывод этого уравнения можно найти в специальных работах.) Если перейти к любому произвольному объему v, то

$$N_1 = \frac{n \cdot N_L}{v} \quad \left(\text{где } N_L = N_1 \cdot V = N_1 \cdot \frac{n}{v}\right)$$

и уравнение (5) преобразовывается в соотношения

$$p = \frac{nN_L}{3v}\, m\overline{w^2} = \frac{nM\overline{w^2}}{3v} \quad \text{и} \quad pv = \frac{nM\overline{w^2}}{3}. \tag{6}$$

Эти соотношения дают кинетическое толкование закона идеальных газов. Если объединить оба выражения, уравнения (6) и (3), получим

$$RT = \frac{1}{3} M\overline{w^2} = \frac{2}{3}\,\frac{M\overline{w^2}}{2}.$$

Следовательно, между полной кинетической энергией молекул газа и температурой существует соотношение

$$\frac{3}{2} RT = \frac{M\overline{w^2}}{2}, \quad \text{или} \quad \frac{3}{2} kT = \frac{m\overline{w^2}}{2}. \tag{7}$$

Таким образом, макроскопически кинетическая энергия молекул проявляется как температура. Далее справедливо следующее:

$$\sqrt{\overline{w^2}} = \sqrt{\frac{3RT}{M}} = 1{,}58 \cdot 10^4 \sqrt{\frac{T}{M}} \quad [\text{см} \cdot \text{с}^{-1}]. \tag{8}$$

Корень квадратный из усредненного квадрата скорости не идентичен средней скорости $\bar{w}$. Интересно, что из уравнений (6) и (7) непосредственно следует закон Авогадро: для газов, у которых совпадают значения P, v и T, величины n также совпадают.

Используя закон распределения скоростей Максвелла (см. ниже), можно вывести соотношение $\bar{w} = 0{,}92\sqrt{\overline{w^2}}$. Как следует из уравнения (7), скорость молекул, а также скорость диффузии или скорость вытекания газа через узкое отверстие зависят от массы молекул (закон истечения Бунзена). Следует отметить, что этот факт используется при разделении газов и изотопов.

Действительное распределение скоростей молекул в газе можно определить как теоретически, так и экспериментально. Теоретический вывод закона распределения скоростей Максвелла можно найти в учебниках физической химии. Здесь будет кратко рассмотрено экспериментальное определение скоростей молекул газов (рис. 5). Оно было проведено Штерном, который использовал стро-

боскопический эффект. С раскаленной посеребренной проволочки A в высоком вакууме испаряются атомы серебра. Щелями B_1 и B_2 формируется пучок атомов, который далее конденсируется на полированном латунном цилиндре в точке C. Установка может быстро вращаться (примерно 2000 об/мин) вокруг A. Благодаря вращению траектория атомов серебра по отношению к установке искривляется, и в зависимости от своей скорости атомы попадают на различные участки области CC' (аналогич-

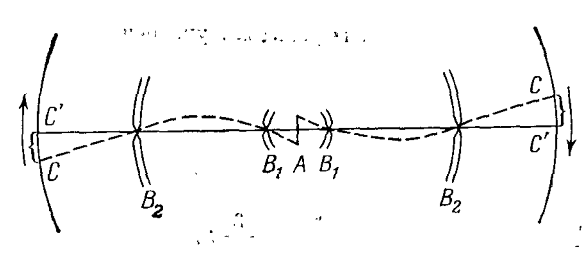


Рис. 5. Принципиальная схема опыта Штерна.

но дрейфу с востока на запад потоков воздуха, движущихся от полюса к экватору — пассаты). Расшифровка полученного таким образом «спектра скоростей» позволяет получить распределение скоростей, аналитическое выражение которого выведено Максвеллом: часть молекул dN, обладающих скоростями в интервале от w до $w + dw$, составляет

$$\frac{dN}{N} = 4\pi \left(\frac{M}{2\pi RT}\right)^{2/3} \exp\left(-\frac{Mw^2}{2RT}\right) w^2 dw.$$

На рис. 6 графически показано распределение скоростей для различных газов при разных температурах.

Поскольку $Mw^2/2 = E_{\text{kin}}$, указанное выше уравнение можно упрощенно, в некотором приближении, записать как

$$\frac{dN}{N} \approx \exp\left(-\frac{E_{\text{kin}}}{RT}\right).$$

Отсюда можно заключить, что для части молекул N_E с энергией, превышающей некоторую определенную (ки-

нетическую или потенциальную) энергию E, справедливо выражение

$$\frac{N_E}{N} \approx \exp\left(-\frac{E}{RT}\right).$$

Это соотношение называют также экспоненциальным законом Больцмана.

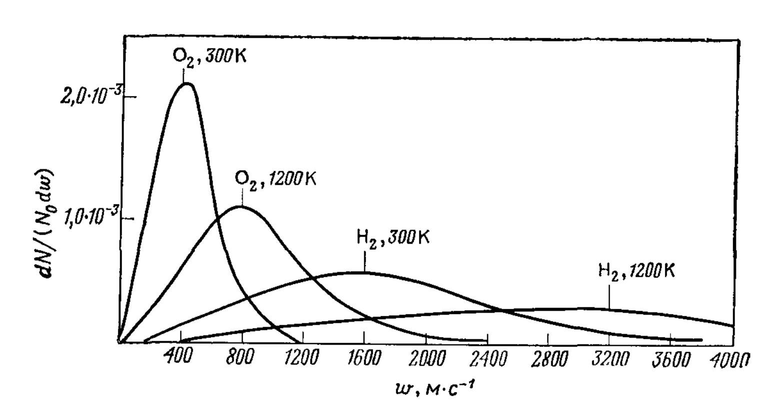


Рис. 6. Распределение скоростей по Максвеллу — Больцману при двух разных температурах для одного легкого (H_2) и одного более тяжелого газа (O_2).

2.1. Молярная теплоемкость идеальных газов

Для идеального газа полная внутренняя энергия U равна сумме кинетических энергий молекул. Для одноатомного газа (например, инертного) кинетическая энергия является только энергией поступательного движения. Следовательно, из уравнения (7) имеем

$$\frac{mw^2}{2} = \frac{3RT}{2N_L} = \frac{3}{2}kT$$

и на 1 моль

$$U = \frac{3}{2} RT. \qquad (8a)$$

Таким образом, внутренняя энергия идеального газа не зависит от объема. Прирост U на 1 градус и на 1 моль называют молярной теплоемкостью C_v; отсюда получаем

$$C_v = \frac{3}{2} R = 2{,}98\ldots \text{ кал/(моль·град)}.$$

В случае многоатомных газов появляются другие возможности накопления кинетической энергии молекулой: вращение всей молекулы или колебания атомов.

Из кинетической теории следует, что закон равномерного распределения может быть распространен также на эти виды движения в следующей форме. Для описания поступательного движения нужны данные об изменениях трех пространственных координат. Поступательное движение обладает тремя степенями свободы. При вращении жесткой двухатомной молекулы насчитывают две степени свободы. Для фиксации в пространстве необходимы значения двух углов. Число колебательных степеней свободы быстро увеличивается с ростом числа атомов в молекуле. Из точных теоретических расчетов вытекает,

Таблица 2

Молярные теплоемкости C_v некоторых газов при 25 °С и 1 атм [кал/(моль·град)]

Одноатомные газы	He	2,98
	Ar	2,98
Двухатомные газы	H_2	4,91
	N_2	4,97
	CO	4,97
	O_2	5,03
	HCl	4,97
	NO	5,15
	Cl_2	6,08
Трехатомные газы		
линейные	CO_2	6,92
	N_2O	7,28
нелинейные	H_2O	6,01
	H_2S	6,14
	SO_2	7,55
Другие многоатомные газы	NH_3	6,5
	CH_4	6,56

Таблица 3

Степени свободы поступательного и вращательного движения

Газ	Степень свободы		C_v (без учета колебаний)
	поступательного движения	вращательного движения	
Одноатомные	3	0	$\frac{3}{2}R$
H_2	3	0 или 2	От $\frac{3}{2}R$ до $\frac{5}{2}R$
Двухатомные	3	2	$\frac{5}{2}R$
Трех- и многоатомные			
линейные	3	2	$\frac{5}{2}R$
нелинейные	3	3	$\frac{6}{2}R$

что каждую колебательную степень свободы следует считать удвоенной. Закон равномерного распределения гласит, что на каждую степень свободы в среднем приходится равная энергия, которая по уравнению (8а) на 1 моль и на 1 степень свободы составляет $\frac{R}{2}T$.

В табл. 2 и 3 приведены степени свободы и значения C_v для различных молекул. Для водорода характерна следующая особенность. Его молекула обладает настолько малым моментом инерции, что при низких температурах вращательные степени свободы еще не реализуются полностью.

Таким образом, зная удельную теплоемкость, можно получить информацию о строении молекул. В гл. 3 мы еще остановимся на важных осложнениях, которые основаны на закономерностях квантовой теории.

2.2. Число соударений и средняя длина свободного пробега, диффузия и теплопроводность

Кинетическая теория газов дает также полезные представления о некоторых важных в химии и технике явлениях переноса в газах. Здесь существенными понятиями

являются: число соударений Z и средняя длина свободного пробега Λ. Величина Z показывает, как часто одна молекула сталкивается с другими молекулами за 1 с в 1 см^3. Эти две величины определяются следующими соотношениями (вывод которых можно найти в учебниках физической химии):

$$Z=\sqrt{2}\,\frac{nN_L}{V}\,\pi\sigma^2\bar{w},$$

где σ — диаметр молекулы, и

$$\Lambda=\frac{\bar{w}}{Z}\,\frac{V}{\sqrt{2}\,nN_L\pi\sigma^2}.$$

Отсюда видно, что средняя длина свободного пробега при постоянной плотности не зависит от температуры. Численные значения этих двух величин для воздуха равны

$$Z\approx 6\cdot 10^9\ \text{с}^{-1}, \qquad \Lambda\approx 1\cdot 10^{-5}\ \text{см}.$$

Таким образом, число соударений в нормальных условиях довольно велико. Однако, если давление падает приблизительно до 10^{-6} атм при постоянной температуре, длина свободного пробега возрастает сразу примерно до 10 см. Из этих численных значений следует, что все явления, связанные с диффузией молекул в газах (смешивание двух газов, промывание и высушивание газов, газовая хроматография), должны быть относительно длительными процессами.

Внутреннее трение в газах и их вязкость также тесно связаны с Z и Λ. Это свойство становится важным при транспортировке потоков газов по трубопроводам. Можно показать, что *коэффициент вязкости* идеальных газов при постоянной температуре не зависит от давления. С одной стороны, с увеличением давления растет число соударений. Но молекулы из разных слоев газов могут внедряться в другие слои тем глубже, чем меньше число соударений (более сильное «сцепление» слоев), поэтому вязкость обратно пропорциональна числу соударений. С другой стороны, параллельно с давлением повышается и концентрация молекул, а вязкость прямо пропорцио-

нальна концентрации. Результат компенсации двух указанных эффектов — независимость вязкости от давления*. Теплопроводность идеальных газов связана с их вязкостью и аналогичным образом зависит от давления и температуры. При наличии градиента температуры в смеси газов наступает частичное расслоение смеси. При этом эффекте, называемом термодиффузией, область более высоких температур обогащается более легкими газами. С помощью специального устройства (разделительной трубки) Клаузиусу удалось настолько усилить этот разделяющий эффект, что этим методом стало возможно разделять изотопы (см. гл. 4). Аналогичное явление в смесях жидкостей называют эффектом Людвига — Соре.

2.3. Молярная теплоемкость идеальных твердых тел

Свойства идеальных твердых тел, вообще говоря, не должны зависеть от температуры, так как составляющие их частицы не испытывают ни поступательного, ни вращательного или колебательного движения. Некоторые кристаллы при понижении температуры до области, близкой к абсолютному нулю, приближаются к этому состоянию. Молярная теплоемкость алмаза уже при 50 K приближенно равна нулю. При более высоких температурах, особенно в области комнатной температуры, закономерности изменения молярной теплоемкости можно объяснить в предположении, что элементы кристаллической решетки располагают только колебательными степенями свободы. Вследствие этого молярные теплоемкости всех твердых тел в первом приближении одинаковы и составляют $C_v = 3R = 5{,}96$ кал/(моль·град). Еще в 1819 г. Дюлонг и Пти обнаружили, что молярные теплоемкости большого числа твердых тел составляют при-

* Другими словами, когда смежные слои газа перемещаются относительно друг друга, тепловое молекулярное движение приводит к обмену молекулами между этими слоями. В силу этого быстро движущийся слой замедляется, и наоборот. Хотя увеличение давления приводит к увеличению числа взаимопереходящих молекул, глубина их проникновения из слоя в слой уменьшается.— *Прим. ред.*

мерно 6,2 кал/(моль·град). В действительности из этого правила существуют многочисленные исключения, которые можно объяснить на основании теоретических закономерностей квантовой химии (гл. 3). Особенности изменения молярной теплоемкости твердых тел наблюдаются в таких температурных областях, в которых одна модификация превращается в другую. (Например, для железа — вблизи точки Кюри, 1045 К, при которой ферромагнитное железо переходит в парамагнитное.)

3. ОСНОВЫ КВАНТОВОЙ ТЕОРИИ

Еще в начальный период бурного развития атомной физики в конце прошлого столетия появились первые указания на дискретность атомов — структурных элементов материи; предполагалось, что атомы должны состоять из *элементарных частиц*. При этом важную роль сыграли открытие корпускулярной структуры электричества и доказательство существования свободных электронов. На основании закона электролиза, выведенного Фарадеем, Гельмгольц высказал предположение, что электрически заряженные частицы всегда переносят заряд, кратный *элементарному заряду*. Электроны — первые электрически заряженные свободные частицы, на которых были проведены исследования заряда, массы, магнитных и электрических свойств и т. д. Развитие методов ядерной физики и первые исследования действия радиоактивных лучей (гл. 4) привели к модели атома, состоящего из электронов и атомного ядра относительно большой массы, несущего положительный заряд (Резерфорд, 1911). Объяснение свойств атомов и связанных с ним частиц стало возможным впервые только на основе квантовой теории. В гл. 4 будут обсуждены свойства элементарных частиц и атомных ядер, важные для химии.

3.1. Классическая физика и атомарная структура материи

В предшествующих главах дискретная структура материи обсуждалась в рамках *классической* физики, поскольку в конце прошлого столетия она составляла

фундамент теоретической химии. На рубеже двух веков произошел переворот в основах физики, который связан с *квантовой теорией* и *теорией относительности*. Для химии это также имело коренное значение, причем только теперь, благодаря развитию современной *квантовой химии*, стала в значительной мере очевидна важность этого превращения. Во всяком случае, уже прошло то время, когда образование химиков могло ограничиться кратким изложением атомной модели Бора. В гл. 2 были сделаны два предположения, которые, как мы сейчас уже знаем, принципиально неверны:

1) при рассмотрении движущихся частиц применимы законы классической механики;

2) изменение энергии этих частиц происходит непрерывно.

Снятие этих предположений и замена их правильными и подтвержденными экспериментально — отправная точка современной неклассической физики.

3.2. Квант действия, квантовая теория молярной теплоемкости

В 1900 г. Планк, изучая закономерности излучения раскаленных тел, пришел к выводу, что энергия также представляет собой дискретное свойство материи. Вскоре после этого, в 1907 г., Эйнштейн получил аналогичные результаты при анализе упомянутых в гл. 2 аномалий в поведении молярной теплоемкости (прежде всего твердых тел). Эти аномалии заключаются в том, что при понижении температуры молярная теплоемкость неожиданно уменьшается. Иногда понижение наступает при довольно высоких температурах. Например, в случае твердых тел, когда между элементами кристаллической решетки действуют большие силы и колебания решетки имеют высокую частоту ν. Этот эффект зависит от соотношения ν/T; только когда оно мало, соображения кинетической теории приводят к правильным результатам. Оказалось, что такое поведение может быть выражено очень простым законом:

$$h\nu = kT, \qquad (9)$$

причем h — постоянная с размерностью единицы действия (энергия·время $= kT\cdot\frac{1}{\nu}$) — величина, которую можно определить. Опыт показывает, что энергии приблизительно 1000К на 1 степень свободы соответствуют колебания с частотой 10^{14} $с^{-1}$. Оценка по приведенной выше формуле дает

$$h \approx \frac{10^{-16}\cdot 10^{3}}{10^{14}} \approx 10^{-27} \text{ эрг}\cdot\text{с}.$$

Таким образом, частота колебаний определяет величину порции энергии $h\nu = kT$, которую колеблющаяся частица, *осциллятор*, может поглощать на 1 степень свободы при термическом возбуждении. Эту порцию энергии мы называем *квантом*, а h — *квантом действия Планка**. Теперь легко можно понять температурную зависимость для молярной теплоемкости. Температуру «пробуждения» колебательной степени свободы, вычисляемую по формуле (9):

$$\frac{h\nu}{k} = \Theta$$

называют *характеристической температурой*. *«Собственные» колебания* осциллятора (частота ν_0) при известных условиях можно также определить спектроскопическими методами. Действительные соотношения несколько сложнее (существует не одно-единственное собственное колебание, а более или менее широкий спектр частот собственных колебаний; Дебай, 1912). Однако именно на этом пути были получены блестящие принципиальные подтверждения теории Планка.

3.3. Фотоэлектрический эффект. Фотоны

Квант действия проявляется также и при фотоэлектрическом эффекте (Герц, 1887; Холлуох, 1888). При облучении определенных металлов коротковолновым светом освобождаются элементарные частицы, которые можно идентифицировать как электроны. Оказалось, что

* Чаще h называют просто постоянной Планка.— *Прим. ред.*

кинетическая энергия освобождающихся электронов зависит не от интенсивности, а от частоты падающего света. Эта зависимость выражается следующим соотношением:

$$\frac{mv^2}{2} = h\nu - A,$$

где A — *работа выхода* электрона, т. е. энергия, которая необходима для освобождения электрона из окружения металлической решетки. Поскольку тепловая энергия, как было показано выше, принимается только определенными порциями, то можно считать (вслед за Эйнштейном, 1905), что свет поглощается или испускается только в виде *квантов света* с энергией $h \cdot \nu$. Измеряя потенциал V, который снижает скорость электронов до нуля (при этом справедливо соотношение $mv^2/2 = eV$), можно определить скорость электронов v. Кроме того, с высокой точностью можно определить h, если известно e (см. ниже). Точное значение составляет

$$h = 6{,}624 \cdot 10^{-27} \text{ эрг} \cdot \text{с},$$

или

$$h = (6{,}62559 \pm 0{,}00016) \cdot 10^{-34} \text{ Вт} \cdot \text{с}^2.$$

На основании уравнения Эйнштейна

$$E = h\nu = mc^2$$

кванту света, называемому также *фотоном*, можно приписать и определенную массу. Сейчас экспериментально установлена как инертная масса (давление света), так и гравитационная масса света (отклонение света солнцем).

До сих пор мы пользовались для энергии различными единицами. Например, для кванта энергии можно записать следующие соотношения:

$$h\nu = kT = \frac{m}{2} v^2 = eV.$$

Для дальнейших квантовохимических рассуждений полезно запомнить соотношение между единицами энергии:

$$1 \text{ эВ} = 8065{,}7 \text{ см}^{-1} = 1{,}602 \cdot 10^{-12} \text{ эрг} = 23{,}04 \text{ ккал/моль}.$$

3.4. Электроны

«Связанные» электроны в большой степени определяют химические свойства веществ (можно сказать, что химия — это «физика электронных оболочек»). Они являются также теми элементарными частицами, на которых был открыт «дуализм» структуры материи. Сначала мы рассмотрим процессы, в которых электроны выступают как частицы. К ним относятся известные методы определения заряда и массы и обычные методы генерации свободных электронов — *термоэмиссия* (при высоких температурах некоторые металлы, особенно щелочные, легко теряют электроны из окружения металлической решетки) и *ионизация при соударении*.

Ионизация — образование электрически заряженных частиц (электронов и ионов) из нейтральных частиц. Когда нейтральные частицы, обладающие высокой энергией, сталкиваются друг с другом, электроны могут вырываться из атома. Такая термическая ионизация наступает, например, при электрических разрядах в газах при низких давлениях. В катодной трубке электроны, освобождающиеся с катода в результате термоэмиссии, настолько ускоряются электрическим полем, что сами приобретают ионизирующую способность. Между минимальной энергией, необходимой для этого,— энергией ионизации — и кинетической энергией частицы существует следующее соотношение:

$$\frac{m}{2} v^2 = eV.$$

При достаточно высоком напряжении и давлении $\sim 10^{-6}$ атм появляются *катодные лучи*, которые можно выпустить через «окошко» из алюминия и изучать вне трубки. На приведенном выше соотношении основано определение величины e/m; при этом значение v определяют методом, подобным тому, с которым мы познакомились в гл. 2.

Существуют и другие методы определения отношения e/m, основанные на отклонении электронов в электрическом и магнитном полях.

Из отношения e/m, если известно e, можно определить массу электрона. Прямое определение e впервые выполнено Милликеном, который измерял силы, действующие на заряженные капли масла, взвешенные в электрическом поле. Одинаковые капли должны испытывать силовое воздействие, соответствующее их зарядам, кото-

рые всегда относятся как целые числа и составляют кратное элементарному заряду. Новейшие определения e и m дают следующие значения:

$$e = 4{,}802 \cdot 10^{-10} \text{ эл.-ст. ед.} =$$
$$= 1{,}602 \cdot 10^{-19} \text{ К};$$
$$m = (9{,}10908 \pm 0{,}00013)\, 10^{-28} \text{ г.}$$

На основе классических закономерностей процесса соударений электрону можно приписать «классический радиус» $r \approx 10^{-13}$ см.

Выше мы видели, что свет в классической физике рассматривается как волновое явление, однако он имеет также и корпускулярную природу. И наоборот, электроны, кроме корпускулярных, обнаруживают также и *волновые свойства*. Так, Дависсону и Гермеру (1927) удалось показать, что электроны могут отклоняться кристаллической решеткой аналогично рентгеновским лучам (подробнее см. разд. 6.4.1). Еще раньше де Бройль (1925) обобщил уравнение Эйнштейна

$$mc = h\frac{\nu}{c} = h \cdot \frac{1}{\lambda} \quad (\text{где } c = \lambda \cdot \nu)$$

в том смысле, что для каждой элементарной частицы массы m, движущейся со скоростью v, справедливо равенство

$$mv = p = \frac{h}{\lambda}.$$

Это фундаментальное уравнение приписывает каждой движущейся частице определенную *волну материи*. Чем меньше масса и скорость частицы, тем больше длина волны. Например, для электрона, зная величину ускоряющего напряжения U, можно вычислить

$$v = \sqrt{\frac{2U}{m}}, \qquad \lambda = \frac{h}{\sqrt{2mU}}.$$

Если напряжение измерено в вольтах, получаем

$$\lambda = \sqrt{\frac{150}{V}} \cdot 10^{-8} \text{ см.}$$

Таким образом, длина «материальной волны», соответствующей электрону, при напряжении 10^2—10^3 В составляет ~1 Å; по порядку величины это действительно близко к рентгеновскому излучению. Волновую природу других элементарных частиц также можно доказать экспериментально.

Согласно волновой физике, пакет волн (цуг* волн протяженностью x) можно охарактеризовать определенной длиной волны только тогда, когда его протяженность бесконечна. В этом случае справедливо так называемое *соотношение неопределенности*

$$\Delta x \cdot \Delta k = 1 \qquad \left(k = \frac{\nu}{c} = \frac{1}{\lambda}\right).$$

Объединяя его с уравнением де Бройля, получим принцип неопределенности Гейзенберга для импульса и координат

$$\Delta x \cdot \Delta p = h.$$

Это соотношение выражает ограниченную точность определения параметров элементарной частицы, *пока они интерпретируются в рамках классической физики.*

3.5. Квантовая теория и классическая физика

Вышеизложенные соображения приводят к выводу, что законы классической физики часто неприменимы к элементарным частицам. В сущность микромира нельзя проникнуть, пользуясь только волновыми или только корпускулярными представлениями. Так, электрон не является ни частицей, ни волной, но тем не менее это реальный объект, который, кстати сказать, играет в химии решающую роль. Заслугой Гейзенберга, Борна, Шредингера и Дирака служит то, что они создали основы *новой механики*, которая правильно описала поведение электрона и сделала наши представления о сущности материи более глубокими. Если мы действительно хотим понять принципы квантовой механики, мы должны быть

---

* Цугом волн называются колебания такого вида, когда на определенном участке они описываются синусоидальной функцией, а вне его имеют амплитуду, равную нулю.— *Прим. перев.*

готовы расстаться со ставшими уже привычными представлениями, которые кажутся очевидными. Микрофизика качественно отличается от известной нам макрофизики. Несмотря на это, между обеими областями существуют «мостики» и один важнейший из них — *принцип соответствия*, согласно которому для процессов, при которых h мало по сравнению с другими величинами той же размерности (например, kT/ν), классические закономерности не отличаются от квантовомеханических. Таким образом, классическая физика представляет собой предельный случай более общей, неклассической физики.

3.6. Элементарное изложение основных положений квантовой механики

Здесь приведены только некоторые основные положения квантовой механики; несколько подробнее мы познакомимся с ними при изучении свойств связанных электронов в атомах, молекулах или кристаллических решетках, которые играют определяющую роль в химических превращениях.

Приведенные ниже два положения также устанавливают в некотором роде «мосты» к классической физике.

1. *Закон сохранения энергии, так же как и законы сохранения массы, заряда, импульса и момента количества движения, остаются совершенно справедливыми в квантовой механике*. Следовательно, для энергии можно записать

$$E = E_{\text{kin}} + U = \text{const},$$

где $E_{\text{kin}} = \frac{m}{2}v^2 = \frac{p^2}{2m}$ — кинетическая энергия; U — потенциальная энергия. Запишем закон сохранения энергии в следующем виде:

$$\frac{p^2}{2m} - (E - U) = 0.$$

В этой форме, только несколько модифицированной, мы узнаем его позже в *уравнении Шредингера*.

2. Электроны ведут себя не как классические частицы, тем не менее можно записать функцию, квадрат которой

связан с вероятностью нахождения электрона в определенной точке q системы координат. Эта функция $f(q)$ обозначается ψ (в данном изложении мы не будем рассматривать ее временну́ю зависимость). Для электронов в химических системах эта функция состоит главным образом из тригонометрических, экспоненциальных, шаровых и др. функций.

Ниже следует описание некоторых основных принципов квантовой механики в очень упрощенной форме. Заметим, что чем раньше удастся привыкнуть к этим понятиям, тем легче будет впоследствии освоиться с практическим применением квантовой химии.

1. Известным из классической механики наблюдаемым или измеримым параметрам (например, импульсу или моменту количества движения) в квантовой механике соответствуют определенные предписания к математическим операциям (например, дифференцирование), которые следует применить к функции ψ. Их называют *операторами.* В гл. 5 из закона сохранения энергии будет выведено уравнение Шредингера при помощи оператора, отвечающего импульсу p.

Оператор импульса имеет вид

$$\frac{\hbar}{i}\frac{\partial}{\partial q}.$$

Следовательно, классическому импульсу соответствуют следующие операции: дифференцирование по координатам, умножение на $\hbar = h/2\pi$ и деление на $i = \sqrt{-1}$!. Более полно этот вопрос изложен в учебниках квантовой механики. Здесь же мы должны удовлетвориться тем, что при помощи операторов можно получить правильные эмпирические соотношения в рамках применяемых приближенных методов.

2. Для описания состояния определенной элементарной частицы не всегда достаточно только функции ψ. Элементарные частицы обладают еще одним свойством, которое не имеет вообще никаких классических аналогий, а именно: спиновым моментом количества движения. Следствием этого является обнаружение элементарными частицами специфического свойства, которое более подробно рассмотрено в гл. 5. Это свойство впервые было

открыто Уленбеком и Гаудсмитом (1925), которые показали, что спиновая функция σ, соответствующая пространственной функции ψ, имеет только две формы, которые мы обозначим α и β соответственно. В случае α для компоненты спинового момента количества движения найдено значение $+{}^1/_2\hbar$, в случае β — значение $-{}^1/_2\hbar$. Полная функция состояния записывается как $\Psi = \psi \cdot \sigma$ (умножения этих двух функций требуют правила вычисления вероятности)*.

3. В многоэлектронных системах никогда нельзя найти двух электронов, находящихся в одинаковых состояниях, т. е. они должны отличаться либо по ψ, либо по σ (принцип Паули). Этот принцип является выражением очень важной для химии общей закономерности, которая связана с математической структурой функции Ψ**. Для определенных элементарных частиц она может быть либо *симметричной*, либо *антисимметричной*.

Симметричная функция (например, двух координат x_1 и x_2) при перемене мест независимых переменных не изменяется. Антисимметричная функция при этом изменяет свой знак. Например, $\sin x_1 \cos x_2 + \cos x_1 \sin x_2$ — симметричная функция, тогда как $\sin x_1 \cos x_2 - \cos x_1 \sin x_2$ — антисимметричная функция.

Легко понять, что принцип Паули соответствует требованию, что для электронов полная функция $\Psi = \psi \cdot \sigma$ должна быть антисимметричной. Действительно, антисимметричная функция Ψ при одинаковых ψ и σ для обоих электронов принимает значение 0, а это значит, что вероятность нахождения двух электронов в одинаковых состояниях равна нулю, как и требует принцип Паули.

---

* Закон умножения верен только в предположении, что орбитальное и спиновое движения не связаны одно с другим — отсутствует *спин-орбитальное взаимодействие*. Подробнее о законе умножения функций вероятности см. разд. 6.2.1.

** Принцип Паули, утверждающий, что волновая функция должна быть антисимметричной по отношению к перестановке пары электронов, не является следствием из основных законов квантовой механики, а является существенно новым принципом, вытекающим из обобщения экспериментальных фактов. Принципиально можно было бы представить себе мир, где, например, волновые функции были бы симметричными относительно обмена электронов. Однако принцип Паули утверждает, что электронные системы такого типа неизвестны.— *Прим. ред.*

В качестве примера рассмотрим два электрона с одинаковыми функциями σ и различными функциями ψ. Построим следующие антисимметричные полные функции:

$$\Psi_A = \psi_1(1)\alpha(1)\psi_2(2)\alpha(2) - \psi_1(2)\alpha(2)\psi_2(1)\alpha(1) =$$
$$= \alpha(1)\alpha(2)[\psi_1(1)\psi_2(2) - \psi_1(2)\psi_2(1)].$$

(Убедитесь, что эти комбинации антисимметричны

$$\Psi_A = \sigma_S \cdot \psi_A.)$$

Теперь предположим, что $\psi_1 = \psi_2$ (это предположение противоречит принципу Паули), и тогда действительно получим $\Psi_A = 0$. Соответствующая симметричная функция Ψ_S (которую можно получить, заменив в выражении для Ψ «минус» на «плюс») при $\psi_1 = \psi_2$ не обращается в нуль и, следовательно, является запрещенной. Можно показать, что аналогичная ситуация имеет место в случае различных функций σ, но одинаковых функций ψ.

Как будет показано, эти соотношения имеют большое значение для понимания химической связи.

4. ЭЛЕМЕНТАРНЫЕ ЧАСТИЦЫ И АТОМНОЕ ЯДРО

В предыдущих главах были рассмотрены важнейшие для химии элементарные частицы — электроны. Теперь мы кратко охарактеризуем другие элементарные частицы, особенно те, которые участвуют в образовании атомных ядер; кроме того, в той мере, в какой это важно для химии, остановимся на некоторых закономерностях строения атомных ядер. В настоящее время ядерная физика и ядерная химия стали настолько широкими областями знания, что здесь мы можем только кратко затронуть эту тему. В специальной литературе можно найти подробную информацию о важнейших приборах, установках и методах исследования, применяемых в ядерной физике и ядерной химии (ускорители, ядерные реакторы, масс-спектрографы, камеры Вильсона, пузырьковые камеры и т. д.).

4.1. Элементарные частицы

Элементарные частицы приобретают все возрастающее значение для теоретической химии, поэтому ниже дан обзор известных в настоящее время элементарных частиц, но сначала необходимо познакомиться с основными параметрами, которые характеризуют свойства элементарных частиц.

1. *Масса покоя* m_0. Для частицы, движущейся со скоростью v, справедливо соотношение

$$m = \frac{m_0}{\sqrt{1 - \frac{v^2}{c^2}}},$$

которое играет большую роль в исследованиях методами ядерной физики, особенно для мощных ускорителей частиц. Массу выражают в атомных единицах массы, ат. ед. (1 ат. ед. = $^1/_{12}$ массы изотопа ^{12}C, см. ниже).

2. *Заряд*. За единицу заряда принимают элементарный заряд электрона e. Элементарные частицы имеют заряд +1, —1 или 0. Каждой частице с получисленным спином соответствует так называемая *античастица* с равной массой и противоположным зарядом; понятие «античастица» будет обобщено ниже.

3. *Время жизни*. Для нестабильных частиц время жизни составляет 10^{-6}—10^{-15} с.

4. *Спин*. Частицы с получисленным спином называют *фермионами*, а частицы с целочисленными спинами — *бозонами*.

5. *Внутренняя четность, изотопический спин, гиперзаряд, странность*. Эти свойства стали известны не так давно и связаны с взаимодействием частиц; их объяснение выходит за рамки данной книги.

Для всех частиц очень важны законы сохранения энергии, заряда, массы, импульса и момента количества движения. Это позволяет, например, исключить из рассмотрения те варианты распада, при которых нарушаются законы сохранения. Так, фермионы могут только попарно возникать при излучении высокой энергии (*образование пар*) или исчезать, давая излучение высокой

энергии (*аннигиляция*). Для незаряженных фермионов, например нейтронов, также была обнаружена аннигиляция, поэтому и в этом случае говорят об античастицах.

4.1.1. *Обзор некоторых важнейших элементарных частиц*

А. ЛЕПТОНЫ И МЕЗОНЫ

1. *Фотон*, γ (см. разд. 3.3).
2. *Электрон*, e^- (см. разд. 3.4).
3. *Позитрон*, e^+. Андерсен (1932) открыл эту частицу, наблюдая процесс образования пар в камере Вильсона при исследовании космического излучения.
4. *Нейтрино*, ν. Существование этой частицы было постулировано Паули на основании закона сохранения момента количества движения в применении к β-распаду протонов (см. ниже). Прямое доказательство существования нейтрино удалось получить намного позже. Нейтрино обладает спином 1/2, поэтому ему должна соответствовать античастица.
5. *Антинейтрино*, ν^*. Эта частица обнаружена Рэйнесом и Коуэном в 1959 г. при изучении ядерных реакций при высоких энергиях.
6. μ-*Мезоны*, μ^- и μ^+. Это «средние» частицы, их массы промежуточны между массами электрона и барионов; предсказаны Юкавой (1935 г.) и впоследствии открыты в «жестком» космическом излучении.
7. π-*Мезоны*, π^-, π^+, π, являются «квантами поля» для полей атомных ядер приблизительно так же, как фотоны служат квантами электромагнитного поля. Как фотоны играют важную роль при переходах из одного электронного состояния в другое, так и π-мезоны участвуют в переходах атомного ядра из одного стационарного состояния в другое. π-Мезоны труднее исследовать, чем μ-мезоны, вследствие малого времени жизни и очень сильного взаимодействия. Если μ^- и π^- заменяют электроны в атоме, образуется *мезонный атом* (это доказано при помощи пузырьковой камеры).

Б. БАРИОНЫ (ТЯЖЕЛЫЕ ЧАСТИЦЫ)

1. *Протон*, p^+. Положительный ион водорода известен химикам в форме H_3O^+. В виде свободной частицы он стал впервые объектом исследования ядерной физики при экспериментах с каналовыми лучами в газоразрядных трубках. При β-распаде протонов (распад, при котором появляется e^-- и e^+-излучение), согласно закону сохранения момента количества движения, должно образовываться и нейтрино:

$$p^+ \longrightarrow n + e^+ + \nu,$$

поскольку p^+, n и e^+ обладают спином 1/2 (спины должны быть только параллельны или антипараллельны). Масса покоя протона 1,0078 ат. ед.

2. *Нейтрон*, n. Существование нейтрона предполагал еще Резерфорд (1920). Однако наблюдать нейтральные частицы довольно трудно; так, например, они не оставляют никаких следов в обычных камерах Вильсона. Только в 1930 г. при бомбардировке α-частицами (см. разд. 4.3) атомов бериллия Боте и Бекер впервые открыли новое проникающее излучение, которое может выбивать протоны из других атомов. В 1932 г. Чэдвик идентифицировал эти лучи как поток нейтронов. Они оказались очень важными для дальнейшего развития ядерной физики, так как эти нейтральные тяжелые частицы легко проникают в другие атомы и вызывают многие ядерные реакции. Нейтрон нестабилен и распадается на p^+ и e^-. Наиболее поразительным было открытие того, что незаряженный нейтрон обладает магнитным моментом; оно привело к совершенно новому представлению о внутренней структуре нуклона (нуклон — нейтрон и протон). Масса покоя нейтрона 1,0087 ат. ед.

3. *Антипротон*, p^-. Открыт Сегре в космическом излучении и позже получен при бомбардировке ядер сильно ускоренными (до $6{,}2 \cdot 10^9$ эВ) протонами:

$$p^+ + \text{ядро} \longrightarrow \text{ядро}' + p^+ + p^-,$$

где ядро′ — возбужденное ядро.

4. *Антинейтрон*, n^*. Открыт в 1956 г. Аннигиляция $n + n^*$ порождает излучение с энергией 2 ГэВ.

В. ГИПЕРОНЫ И *K*-МЕЗОНЫ (СВЕРХТЯЖЕЛЫЕ ЧАСТИЦЫ)

Открыты приблизительно после 1947 г. в космическом излучении и в ядерных реакциях при высоких энергиях. Эти частицы, очень интересные с точки зрения ядерной физики, до сих пор не играли никакой роли для ядерной химии.

4.2. Атомное ядро

Ядро атома состоит из N нейтронов и Z протонов и существенно влияет на химические процессы благодаря важнейшим свойствам (масса, заряд, энергия связи, стабильность и спин). Прежде всего при помощи масс-спектроскопии было показано, что между массой ядра m и суммой масс нуклонов, составляющих ядро, существует разность, которая была названа дефектом массы Δm. Энергия, эквивалентная Δm, является энергией связи ядра. Итак, можно записать, что

$$\Delta m = 1{,}0078Z + 1{,}0087N - m.$$

Для ядра гелия $\Delta m \approx 0{,}030$ ат. ед.; этому значению соответствует энергия 27,9 МэВ. Дефект массы, или энергия связи, ядра химического элемента приблизительно линейно зависит от числа нуклонов A. Зависимость энергии связи, приходящейся на один нуклон, от числа нуклонов A имеет максимум при средних атомных весах. Средние по весу ядра стабильнее, чем более легкие и более тяжелые; тяжелые ядра относительно богаче нейтронами, чем легкие. При $Z > 84$ стабильные ядра не существуют.

Различные ядра можно классифицировать следующим образом: изотопы (Z одинаково, N неодинаково), изотоны (Z неодинаково, N одинаково), изобары (Z неодинаково, N неодинаково, А одинаково), изомеры (одинаковые Z и N, но неравные энергии). При нечетном значении A существует только одно стабильное ядро; с четным A связано несколько изобарных стабильных ядер (изобарный закон Маттауча).

О природе *ядерных сил* известно, что радиус их действия составляет $\sim 5 \cdot 10^{-13}$ см. Плотность нуклонов при-

мерно одинакова во всех ядрах; между A и радиусом ядра r существует соотношение

$$r = 1{,}4 \cdot 10^{-13} \sqrt[3]{A} \text{ см.}$$

Нуклоны распределены приблизительно равномерно по объему ядра и образуют кубическую плотнейшую упаковку (см. разд. 1.5) так же, как молекулы в капле жидкости. Более глубокая аналогия состоит в равномерном увеличении энергии связи с увеличением числа частиц (*капельная модель*; Бор, Гамов). Ядра с четными значениями Z и N встречаются поразительно часто; они устойчивы, при этом особую роль играют следующие «магические» числа: 2, 8, 14, 20, 28, 50, 82, 126. Йенсен и Гепперт-Майер квантовомеханическими методами показали, что для атомных ядер, подобно электронным оболочкам, справедлив принцип *заполнения оболочек* с особенно устойчивыми заполненными конфигурациями, как будет показано в гл. 5 при рассмотрении инертных газов. В настоящее время продолжаются исследования в области «сильных взаимодействий» между элементами ядра и выяснение роли мезонов как квантов ядерного поля.

Наряду с энергией связи и стабильностью химически важными свойствами ядра служат магнитный и электрический моменты. Спин ядра состоит из спинов нуклонов ($1/2\,\hbar$), поэтому он всегда равен четному или нечетному кратному от $1/2\,\hbar$. Спины всех ядер J имеют значение в основном от 0 до 4,5; спин проявляется, например, в сверхтонкой структуре атомных спектров и играет огромную роль в спектроскопии ядерного резонанса. Так называемый квадрупольный момент ядер Q характеризует асимметрию в распределении заряда и определяет межмолекулярные силы, действующие между неполярными молекулами (например, в газообразном CO_2). Значение Q позволяет оценить степень отклонения формы ядра от шарообразной.

4.3. Радиоактивность, ядерные реакции

В первых же исследованиях по естественной радиоактивности (Беккерель, 1896; Кюри, 1898) были получены важные сведения об устойчивости атомных ядер и

типах распада. При радиоактивном распаде обнаружены следующие типы излучения.

1. α-Излучение — ядра гелия (идентифицированы путем определения значения e/m, а также химически).

2. β-Излучение — быстрые электроны.

3. γ-Излучение — электромагнитные волны, более коротковолновое излучение, чем рентгеновское (не отклоняются ни в электрическом, ни в магнитном полях).

При испускании α-лучей A уменьшается на 4, а Z — на 2; при испускании β-лучей Z увеличивается на 1, а A остается постоянным (закон смещения Содди и Фаянса). Кинетика радиоактивного распада описывается уравнением скорости реакции первого порядка. В качестве единицы активности введено такое количество излучателя, в котором за 1 с происходит $3{,}7\cdot10^{10}$ актов распада. Эта единица названа 1 кюри (Ки).

В 1919 г. Резерфорд осуществил первую *искусственную ядерную реакцию* путем бомбардировки ядер азота естественными α-лучами

$$^{14}_{7}\mathrm{N} + {}^{4}_{2}\mathrm{He} \longrightarrow {}^{17}_{8}\mathrm{O} + {}^{1}_{1}\mathrm{H},$$

где верхний индекс $N+Z$, а нижний индекс Z. Эту реакцию можно также записать следующим образом:

$$^{14}_{7}\mathrm{N}\,(\alpha, p)^{17}_{8}\mathrm{O}.$$

Запомните обозначения через A и Z и принятую последовательность указания бомбардирующей частицы и продукта реакции. Тогда можно записать следующие особенно важные ядерные реакции (d — дейтерий, см. ниже):

$$(n,\gamma),\ (n,2n),\ (n,p),\ (n,\alpha);$$
$$(d,p),\ (d,n),\ (d,\alpha),\ (d,2n);$$
$$(p,n),\ (p,d),\ (p,\alpha);$$
$$(\alpha,n),\ (\alpha,p);$$
$$(\gamma,n).$$

При бомбардировке медленными нейтронами очень тяжелые ядра распадаются на два больших осколка (*реакция деления ядер*; Ган и Штрассман, 1938). Напри-

мер, при делении $^{235}_{92}U$ образуются осколки с порядковыми номерами между 30 и 63. Здесь мы не будем останавливаться более подробно на теории и приложениях деления ядер (нейтронные цепные реакции, атомная бомба, атомные реакторы, атомные электростанции), которые рассматриваются в учебниках химии и физики. Синтез ядер, например соединение ядер

$$^{3}_{1}H + ^{2}_{1}H \longrightarrow ^{5}_{2}He,$$
$$^{2}_{1}H + ^{2}_{1}H \longrightarrow ^{4}_{2}He,$$

при котором высвобождается очень большое количество энергии (водородная бомба), также не будет обсуждаться. О химии искусственных элементов, получаемых в ядерных реакциях (трансурановые элементы) можно прочитать в соответствующих главах учебников по неорганической химии.

4.4. Стабильные и нестабильные нуклиды*

Некоторые методы разделения изотопов мы уже упоминали выше, другие излагаются в учебниках физической химии.

В 1932 г. Юри на основании линейчатого спектра водорода заключил, что в природном H_2 содержится изотоп с массой 2 (соотношение 1 : 7000). Он называется дейтерий (D), а его ядро — дейтерон (*d*). Большая разница масс H и D облегчает разделение этих двух изотопов. Например, можно относительно легко разделить легкую и тяжелую воду путем фракционной перегонки или электролизом. В табл. 4 приведены для сравнения свойства H_2O и D_2O.

Химические атомные веса первоначально базировались на встречающемся в природе кислороде, который состоит из почти постоянной смеси изотопов ^{16}O (99,76%), ^{17}O (0,04%) и ^{18}O (0,020%). Однако масс-спектроскопическое исследование показало, что соотношение изотопов зависит от происхождения пробы кислорода, который поэтому не может служить в качестве стандарта. По

* Нуклиды — это общее обозначение типа ядер; изотопами называют различные типы ядер определенного элемента.

Таблица 4

Свойства тяжелой (D_2O) и легкой ($^1_1H_2O$) воды

Свойство	D_2O	H_2O
Температура плавления, °С	3,82	0,00
Температура кипения, °С	101,42	100,00
Максимальная плотность, г/см³	1,1071	1,000
Температура максимума плотности, °С	11,6	4,0
Вязкость при 20 °С, П	1,260	1,009

международному соглашению с 1961 г. в качестве стандарта массы используют изотоп углерода с массовым числом 12. Теперь единица массы определяется как

$$1 \text{ ат. ед.} = 1/12 \text{ массы изотопа } ^{12}C;$$

массы нейтрона, протона и электрона, входящих в состав атомов, имеют следующие округленные значения:

$$m_{\text{нейтрона}} = 1{,}0087 \text{ ат. ед.}; \qquad m_{\text{протона}} = 1{,}0078 \text{ ат. ед.};$$

$$m_{\text{электрона}} = 0{,}0006 \text{ ат. ед.}$$

Значения масс в настоящее время можно определять с точностью до 10^{-7} ат. ед.

В химии важен, прежде всего, химический атомный вес элемента. Это — среднее значение атомных весов различных изотопов данного элемента с учетом естественного процентного распределения изотопов. Поскольку при химических реакциях соотношение изотопов остается приблизительно постоянным, средние атомные веса также практически постоянны. Исключение, однако, составляет свинец, соединения которого в зависимости от происхождения имеют разный изотопный состав. Так, свинец, образовавшийся в урансодержащих рудах, имеет атомный вес 206. В минералах, в которых свинец возник в результате радиоактивного распада тория, это значение равно 208. В наиболее часто встречающемся минерале — галените PbS (свинцовый блеск) его атомный вес равен 207,21. Здесь свинец представляет собой смесь изотопов с атомными весами 204, 206, 207 и 208.

При химическом определении атомного веса с максимально достижимой аналитической точностью определяют стехиометрическое соотношение атомов в веществе, по возможности максимально чистом. Выдающиеся экспериментальные работы в этой области выполнены Ричардсом в США и Хонигшмидом (1887—1945) и его учениками в Германии; они показывают, с какой точностью могут проводиться измерения такого рода (например, определение массы серебра по соотношению Ag : $AgNO_3$).

В настоящее время для точного определения атомных весов в первую очередь используют *масс-спектрометрию*. Этот метод основан на отклонении в электрическом и магнитном полях потока ионизованного газа, полученного из жидкого соединения. В зависимости от соотношения заряда и массы для отдельных частиц поток их расщепляется и может быть зарегистрирован (см. учебники физики). Расшифровывая масс-спектр, можно получить информацию об относительном содержании изотопов в какой-либо пробе. Например, для хлора найден следующий изотопный состав: 75% ^{35}Cl и 25% ^{37}Cl, откуда можно вычислить химический атомный вес элемента

$$A_{Cl} = \frac{75 \cdot 35 + 25 \cdot 37}{100} = 35{,}50 \text{ ат. ед.}$$

В данном случае для расчета взяты округленные значения; точный атомный вес хлора равен 35,453 ат. ед. Атомные веса элементов после введения новой единицы массы незначительно изменились по сравнению со старой шкалой. Так, кислород теперь имеет атомный вес 15,9994. Только в трех случаях отклонения оказались значительными: бром 79,909 (ранее 79,916), хлор 35,453 (ранее 35,457) и серебро 107,870 (ранее 107,88).

Принятие новой основы для определения атомных весов привело к некоторому изменению значения числа Лошмидта N_L и всех связанных с ним величин, например константы Фарадея, газовой постоянной и молярного объема идеального газа. Если раньше число Лошмидта определялось как число атомов в 16 г кислорода, то в настоящее время в качестве базиса принят изотоп ^{12}C; соответствующее количество кислорода было бы равно

15,9994 г. Вновь определенное значение следующее:

$$N_L = 6{,}02252 \pm 0{,}00009 \cdot 10^{23} \text{ моль}^{-1}$$

(см. также разд. 1.4).

В настоящее время как радиоактивные, так и стабильные нуклиды играют большую роль во многих аналитических и физикохимических методах исследования. Здесь мы упомянем только активационный анализ (определение неактивного элемента в пробе путем превращения в активный изотоп с последующим измерением его излучения), применение меченых атомов при химических или биохимических исследованиях и определение возраста геологических или биологических объектов по изотопу ^{14}C.

5. ЭЛЕКТРОННЫЕ ОБОЛОЧКИ АТОМОВ

Во многих учебниках химии мы находим понятия, которые происходят от корпускулярных представлений о строении атома (атомная модель Бора) и которые затрудняют понимание законов *квантовой химии*. Например, понятия «круговая» или «эллипсоидная траектория электрона» мы хотели бы вообще не применять. Однако понятия «*электронная оболочка*» или «*оболочка*», как мы видим, остаются полезными и при квантовомеханической трактовке атома. Эта глава служит непосредственным продолжением гл. 3. Сначала мы проанализируем состояния *одного* электрона в сферически симметричном поле, т. е. атом водорода и его возбужденные состояния. Прежде всего сделаем краткий обзор результатов экспериментальных исследований, особенно в области атомной спектроскопии.

5.1. Основные состояния атома: экспериментальные обоснования

Важнейшую информацию по уровням энергии атомов дают эксперименты по электронному облучению, а также рентгеновские и оптические спектры.

5.1.1. Опыты по электронному облучению

Опыты Франка и Герца (1912) по электронному облучению наглядно показали, что энергия атома не является величиной, изменяющейся непрерывно и произвольно так же, как и энергия колеблющихся частиц твердого тела (см. разд. 2.3, молярная теплоемкость). Если исследуемые атомы (например, атомы паров ртути) будут

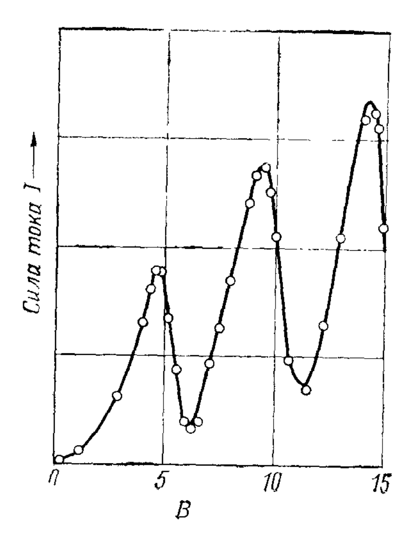


Рис. 7. Опыт Франка — Герца: зависимость силы тока от приложенного ускоряющего напряжения (для паров ртути).

сталкиваться с электронами, которым путем увеличения ускоряющего напряжения сообщается непрерывно возрастающая скорость, кривая зависимости ток — напряжение будет иметь вид, изображенный на рис. 7. До некоторого определенного напряжения ($\approx$5 В) соударения между атомами и электронами происходят упруго; при повышении напряжения ток внезапно падает. Процесс повторяется при дальнейшем увеличении напряжения.

Можно сделать вывод, что при соударении с атомами электроны только тогда отдают свою кинетическую энер-

гию, когда ее величина достигает определенного минимального значения. Это минимальное значение соответствует разнице энергий между двумя дискретными состояниями атома.

5.1.2. *Рентгеновские спектры*

Существование дискретных уровней энергии атома объясняет также и закономерности рентгеновских спектров. Рентгеновские лучи возникают при попадании ка-

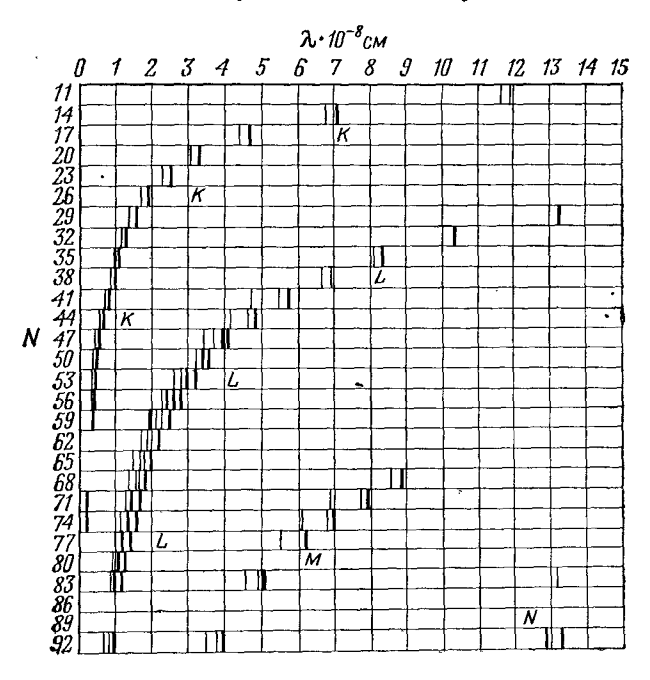


Рис. 8. Строение рентгеновских спектров.

тодных лучей на атомы анода. В 1913 г. Мозли обнаружил, что рентгеновские спектры для различных типов атомов дают аналогичную характеристическую картину и состоят из групп линий, расположенных почти одина-

ково. Эти группы линий были обозначены как серии K, L, M, N, ... в последовательности увеличения длин волн (рис. 8). В 1914 г. Коссель объяснил такую «серийную» структуру спектров тем, что между энергией электронов в атоме и их расстоянием от ядра существует закономерная связь. Рентгеновское излучение возникает, когда находящийся близко к ядру электрон выбивается из окружения атома и другой, более удаленный от ядра,

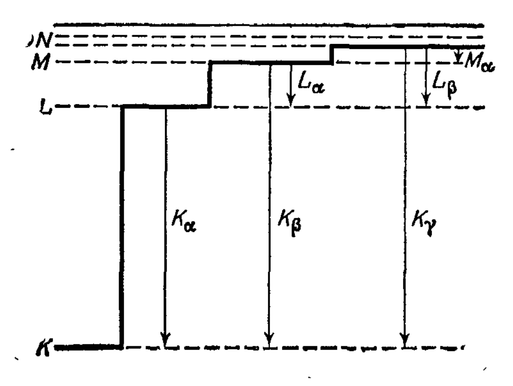


Рис. 9. К объяснению серий в рентгеновских спектрах.

электрон переходит в эту область вместо первого электрона. При этом возникает излучение с частотой ν, которая соответствует разности энергий между состояниями двух электронов. Однако рентгеновских серий существует гораздо меньше, чем электронов в атомной оболочке. Вероятно, это является следствием того, что, как правило, несколько электронов находится в почти одинаковом энергетическом состоянии. Представим себе, что электроны расположены по «оболочкам». Электроны на одной оболочке имеют приблизительно одинаковые энергии; при этом чем энергия меньше, тем дальше удалена от ядра область максимальной вероятности нахождения электронов и тем слабее они связаны. Существование рентгеновских серий можно легко понять при помощи рис. 9, на котором оболочки, начиная с ближайщей к ядру, обозначены K, L и т. д.

Для отдельных линий одной и той же серии точно выполняется соотношение Мозли

$$\sqrt{\frac{1}{\lambda}} = \mathrm{const} \cdot (Z - s),$$

где Z — порядковый номер (число электронов в атоме), λ — длина волны, s — постоянная экранирования. С увеличением положительного заряда ядра электроны связываются все сильнее, хотя следует учитывать также и экранирование заряда ядра «близъядерными» электронами. Следствием уравнения Мозли явились указания на существование новых, еще неизвестных элементов. В настоящее время рентгеновская спектроскопия весьма успешно применяется при исследовании химических соединений.

5.1.3. *Оптические спектры*

Наиболее убедительно наличие уровней энергии атома доказано методами атомной спектроскопии, прежде всего благодаря очень высокой точности определения длин волн.

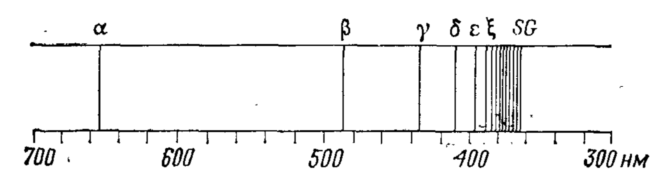


Рис. 10. Серия Бальмера в спектре атомарного водорода.

Первая важная закономерность была открыта в 1885 г. Бальмером при анализе линий спектра атомарного водорода. Он нашел определенную «серию» линий (рис. 10), частоты которых можно очень точно вычислить по следующей формуле:

$$\nu = \boldsymbol{R}_y \left(\frac{1}{m^2} - \frac{1}{n^2} \right).$$

Множитель $\boldsymbol{R}_y$ был назван постоянной Ридберга ($\boldsymbol{R}_y = 3{,}2869 \cdot 10^{15}$ Гц). Позже в спектре атомарного водорода

в других областях длин волн были открыты серии Лаймана, Пашена, Брэкета, Пфунда.

Частоты каждой серии можно вычислить по общей формуле

$$\nu = R_y \left(\frac{1}{m^2} - \frac{1}{n^2} \right); \quad (10)$$

$m = 1$ (Лайман), $m = 2$ (Бальмер), $m = 3$ (Пашен), $m = 4$ (Брэкет) и $m = 5$ (Пфунд) и $n = m + 1$, $m + 2$, $m + 3$, ... Неоценимая заслуга Бора (1913) состоит в том, что ему удалось объяснить эти закономерности очень простым путем. Если умножить левую и правую части уравнения (10) на h, то справа окажется разность энергий двух различных состояний атома («термов»), которые можно охарактеризовать через квадраты двух целых чисел. Если в выражении $R_y \cdot h/x^2$ принять x равным 1, 2, 3 ..., получим последовательность значений возможных уровней энергии атома водорода (в эВ):

$$13{,}59\,(x=1), \quad 3{,}40\,(x=2), \quad 1{,}55\,(x=3), \ldots$$

На рис. 11 уровни энергии (схема термов) представлены графически. Из пяти известных серий изображены только три; длины волн даны в нанометрах (нм). Слева на ординате в качестве нулевой точки выбрано основное состояние (состояние с наибольшей энергией связи). Справа на ординате нулевой точкой служит наименьшее из возможных значений энергии связи, при котором электрон еще остается связанным; оно называется также границей серии. Максимальная энергия связи (13,59 эВ) равнозначна *энергии ионизации* атома водорода, которая может быть определена также при помощи других методов.

Спектры более тяжелых атомов в общем случае значительно сложнее. Здесь за излучение и поглощение ответственны главным образом различные по энергии переходы «внешних» электронов, которые называют также «оптическими электронами».

Рассмотрим относительно простой спектр атома щелочного металла. На рис. 12 воспроизведены три серии для атома Na. Следует обратить внимание на то, что пунктирные линии на схеме термов в действительности

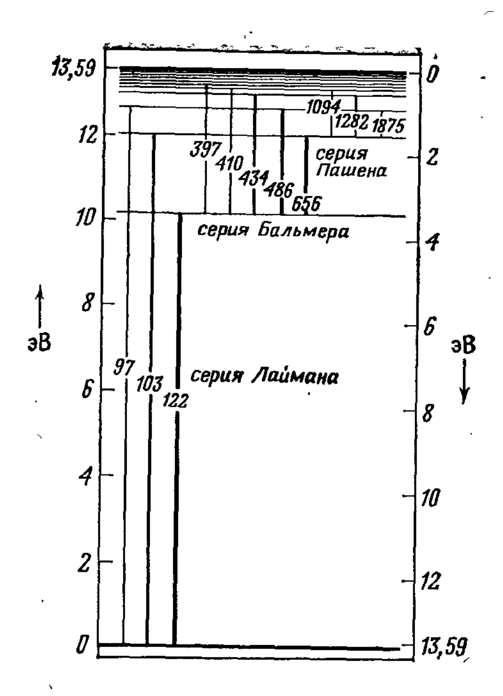


Рис. 11. Уровни энергии и переходы между термами для атома водорода.

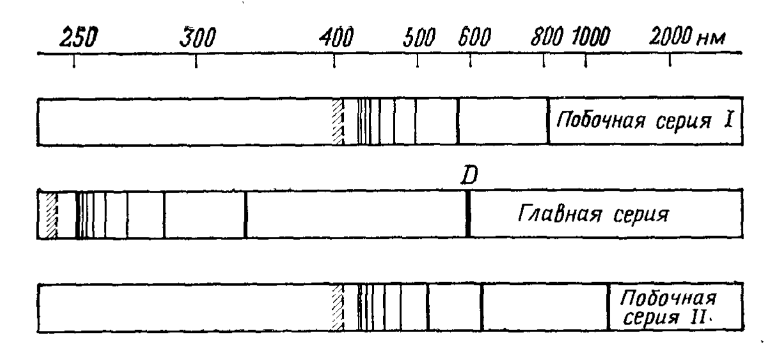


Рис. 12. Спектр щелочного металла: три серии атома натрия.

иногда являются двойными (*дублеты*). Например, это имеет место для известной D-линии натрия, которая соответствует переходу из основного состояния «главной серии» в основное состояние «II побочной серии». Не все переходы между термами возможны — существует определенное число *правил отбора*. В последующих главах будет объяснено как наличие нескольких серий с различными основными состояниями, так и удвоение, утроение линий и т. д.

5.2. Атом водорода, основное состояние

Атом водорода — первая «химическая» электронная система, которую мы будем изучать при помощи квантовой механики. Мы будем опираться на три основных принципа, изложенные в разд. 3.6, которые применимы ко всем таким системам: закон сохранения энергии (уравнение Шредингера), учет спина и принцип Паули.

Начнем с закона сохранения энергии; в разд. 3.6 он был записан в такой форме:

$$\frac{p^2}{2m}-(E-U)=0. \qquad (11)$$

Умножим обе части уравнения (11) на ψ и заменим импульс p на оператор импульса (в соответствии с разд. 3.6)

$$\frac{\hbar}{i}\,\frac{\partial}{\partial q},$$

что обозначает «дифференцирование по координатам q (x, y и z) и умножение на $\hbar/i$». Тогда уравнение (11) принимает вид

$$\Delta\psi+\frac{2m}{\hbar^2}(E-U)\psi=0,$$

$$\Delta\psi=\frac{\partial^2\psi}{\partial q^2}=\left(\frac{\partial^2}{\partial x^2}+\frac{\partial^2}{\partial y^2}+\frac{\partial^2}{\partial z^2}\right)\psi. \qquad (12)$$

Это уравнение, выведенное Шредингером, служит отправной точкой для всех квантовохимических построений. Его можно получить из волновой теории, если скомбинировать классическое волновое уравнение и соотношение де Бройля. Детальное исследование возможностей

решения этого уравнения связано с дифференциальными уравнениями, известными из теории колебаний. Согласно последней, для таких уравнений существует ряд решений, которые соответствуют «собственным колебаниям» натянутой струны. В нашем изложении нам понадобятся только некоторые специальные решения, поэтому мы не будем рассматривать общее решение уравнения Шредингера. Следует отметить, что переход к квантовой теории химической связи облегчается и становится понятным еще в рамках классической теории, если использовать классическую, «волновую» трактовку явления химической связи или проводить рассмотрение в терминах теории поля.

Потенциал в поле протона имеет сферическую симметрию и выражается через $-\frac{e^2}{r}$. Тогда, используя уравнение (11), получим

$$\Delta\psi + \frac{2m}{\hbar^2}\left(E + \frac{e^2}{r}\right)\psi = 0. \qquad (13)$$

Теперь из всех возможных решений выберем такие, при которых функция ψ зависит только от r. Проанализируем сначала выражение

$$\Delta\psi = \left(\frac{\partial^2}{\partial x^2} + \frac{\partial^2}{\partial y^2} + \frac{\partial^2}{\partial z^2}\right)\psi. \qquad (14)$$

Из соотношений

$$r = \sqrt{x^2 + y^2 + z^2}, \qquad \frac{\partial r}{\partial x} = \frac{1}{2}\,\frac{2x}{\sqrt{x^2 + y^2 + z^2}} = \frac{x}{r}$$

для первой и второй производной ψ по x получаем

$$\frac{\partial\psi}{\partial x} = \frac{\partial\psi}{\partial r}\,\frac{\partial r}{\partial x} = \frac{x}{r}\,\frac{\partial\psi}{\partial r},$$

$$\frac{\partial^2\psi}{\partial x^2} = \frac{1}{r}\,\frac{\partial\psi}{\partial r} - \frac{x^2}{r^3}\,\frac{\partial\psi}{\partial r} + \frac{x^2}{r^2}\,\frac{\partial^2\psi}{\partial r^2}.$$

Для облегчения последнего вывода выражение в скобках $\frac{\partial}{\partial x}\left(\frac{x}{r}\,\frac{\partial\psi}{\partial r}\right)$ мы обозначили через $g = f(r)$ и использовали правило замены переменных $\frac{\partial g}{\partial x} = \frac{\partial g}{\partial r}\cdot\frac{\partial r}{\partial x}$, а для вы-

числения $\frac{\partial g}{\partial r}$ приняли, что $\frac{x}{r} = u$, и использовали правила дифференцирования произведений и дробей. Оба других члена в уравнении (14) получены аналогичным путем:

$$\frac{\partial^2 \psi}{\partial y^2} = \frac{1}{r} \frac{\partial \psi}{\partial r} - \frac{y^2}{r^3} \frac{\partial \psi}{\partial r} + \frac{y^2}{r^2} \frac{\partial^2 \psi}{\partial r^2},$$

$$\frac{d^2 \psi}{dz^2} = \frac{1}{r} \frac{\partial \psi}{\partial r} - \frac{z^2}{r^3} \frac{\partial \psi}{\partial r} + \frac{z^2}{r^2} \frac{\partial^2 \psi}{\partial r^2}.$$

Учитывая при суммировании, что $x^2 + y^2 + z^2 = r^2$, получим

$$\Delta\psi = \frac{3}{r} \frac{\partial \psi}{\partial r} - \frac{1}{r} \frac{\partial \psi}{\partial r} + \frac{\partial^2 \psi}{\partial r^2} = \frac{\partial^2 \psi}{\partial r^2} + \frac{2}{r} \frac{\partial \psi}{\partial r}.$$

Теперь уравнение Шредингера содержит только одну переменную r

$$\frac{\partial^2 \psi}{\partial r^2} + \frac{2}{r} \frac{\partial \psi}{\partial r} + \frac{2m}{\hbar^2} \left(E + \frac{e^2}{r}\right) \psi = 0. \qquad (15)$$

Его простейшее решение имеет вид (убедитесь подстановкой)

$$\psi(r) = e^{-ra}. \qquad (15a)$$

Первая и вторая производные по r равны соответственно

$$\frac{\partial \psi}{\partial r} = -ae^{-ra},$$

$$\frac{\partial^2 \psi}{\partial r^2} = +a^2 e^{-ra}.$$

Следовательно, множитель e^{-ra} входит во все члены уравнения (15); при делении на этот множитель получим уравнение

$$a^2 - \frac{2}{r} a + \frac{2m}{\hbar^2} \left(E + \frac{e^2}{r}\right) = 0.$$

Рассмотрим сначала первый и третий, а затем второй и четвертый члены этого уравнения. Так как уравнение (15) должно быть справедливо при всех возможных значе-

ниях r, должны удовлетворяться следующие соотношения:

$$\frac{2mE}{\hbar^2}+a^2=0 \quad (\text{для 1 и 3 членов}),$$

$$a=\frac{me^2}{\hbar^2} \quad (\text{для 2 и 4 членов}). \tag{16}$$

Объединяя уравнения (16), получим

$$E=-\frac{a^2\hbar^2}{2m}=-\frac{me^4}{2\hbar^2}.$$

Итак, мы получили значение энергии и соответствующую функцию ψ для атома водорода. Такие значения энергии называют *собственными значениями*, а отвечающие им ψ-функции — *собственными функциями*. Ниже будет показано, что решения уравнения Шредингера имеют несколько собственных значений и собственных функций. Рассмотрим сначала полученное нами собственное значение. Величина E — отрицательная, следовательно, это энергия, которая выделяется при связывании электрона. Значения m, e и h известны, поэтому мы можем вычислить энергию, соответствующую нашему решению, E = —13,5 эВ. Это энергия основного состояния атома водорода. Полученное значение хорошо согласуется с экспериментальным значением энергии ионизации атома водорода. Этому собственному значению энергии отвечает распределение вероятности, описываемое экспоненциальной функцией. Следует обратить внимание на следующее. Вероятность W того, что электрон находится в некотором элементе объема $d\tau$, пропорциональна $\psi^2 d\tau$. Рассмотрим сферическую оболочку с радиусом r и толщиной dr (лучше всего представить себе кожуру апельсина). Известно, что объем такой сферы равен $4\pi r^2 dr$. Следовательно, W пропорциональна $r^2\psi^2$ и, таким образом, учитывая уравнение (15а), пропорциональна $r^2 e^{-2ra}$.

Функция r^2e^{-2ra} представлена на рис. 13. Определим теперь значение r, соответствующее максимуму; приравняв нулю первую производную, получим

$$r_{\max} = \frac{1}{a} = \frac{\hbar^2}{me^2}.$$

И в данном случае имеется хорошее согласие с экспериментальными результатами. Наиболее важным выводом является сферическое распределение заряда, полученное

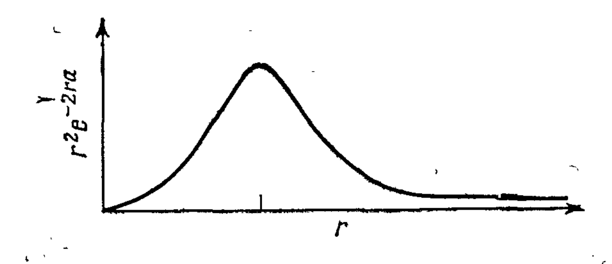


Рис. 13. Распределение вероятности для электрона атома водорода в основном состоянии.

для атома водорода (в противоположность атомной модели Бора, которая приводит к дискообразному распределению заряда). Электроны, которым соответствует сферическое распределение вероятности, называют s-электронами (рис. 14, *а*).

5.3. Атом водорода, возбужденные состояния

Существуют и другие сферически симметричные ψ-функции, которые являются решениями уравнения Шредингера для атома водорода [уравнение (13), см. разд. 5.2], например $\psi = (2 - ra)e^{-ra/2}$. В этих случаях максимумы распределения вероятности соответствуют большему удалению электронов от ядра. Соответствующие энергии можно выразить следующей формулой (вывод здесь не приводится):

$$E_n = \frac{1}{n^2} E_1,$$

где $n = 1, 2, 3, \ldots$, причем $E_1 = E$ для $n = 1$ (основное состояние). Число n называют *главным квантовым числом*. Оно определяет в первую очередь энергию данного уровня. Разности между этими значениями энергии соответствуют определенным линиям в спектре атомарного водорода (разд. 5.1.3)

$$\nu = \text{const}\left(\frac{1}{m^2} - \frac{1}{n^2}\right).$$

Кроме приведенных выше возбужденных s-состояний существуют другие возбужденные состояния атома водорода, функции ψ которых не обладают сферической

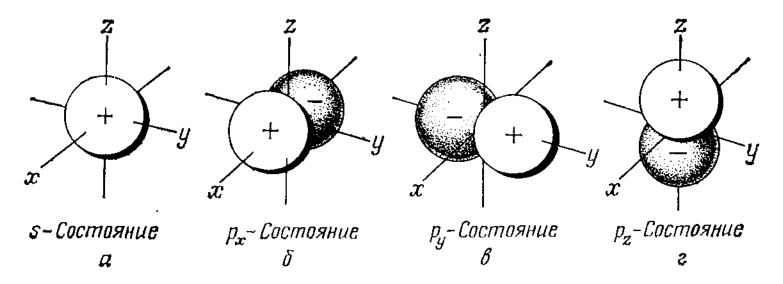


Рис. 14. Симметрия s- и p-функций.

симметрией. Решения уравнения Шредингера, которые приводят к таким функциям, имеют более сложный вид и требуют введения кроме r полярных координат ϑ и φ (см. часть II, гл. 2). Ниже даны три возможных решения (без вывода), которые имеют одинаковые собственные значения энергии, в следующей форме:

$$\psi_x = x \cdot f(r), \quad \psi_y = y \cdot f(r), \quad \psi_z = z \cdot f(r).$$

[Читатель может сам убедиться, что эти функции являются решениями уравнения (13).] Свойства симметрии функций вероятности пребывания электрона для этих трех равных по энергии так называемых p-уровней (или p-состояний) наглядно поясняются на рис. 14, *б* — *г*. Такие различные уровни, которым принадлежат одинаковые собственные значения энергии, называют *вырожденными* уровнями. В нашем случае атома водорода су-

ществует еще «случайное» вырождение, когда собственное значение энергии одного из трех p-уровней совпадает с собственным значением энергии для s-состояния (с главным квантовым числом $n = 2$). Это «случайное» вырожде-

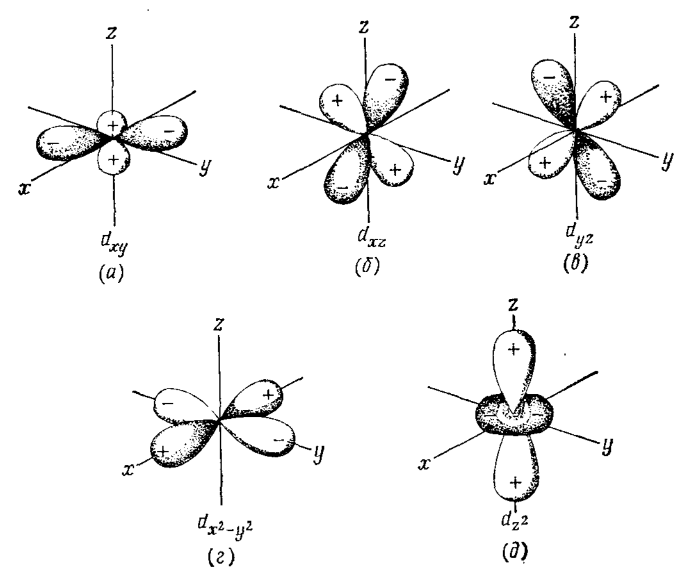


Рис. 15. Симметрия d-функций.

ние отнюдь не случайно, а обусловлено особой, сферической симметрией кулоновского потенциала e^2/r атома водорода. Кроме p-уровней, есть другие решения уравнения (13), также не являющиеся сферически симметричными. Зависимость соответствующего им распределения вероятности от координат x, y и z несколько сложнее (например, x^2, xy и xz и т. д.). Это — так называемые d-функции (рис. 15).

Следует отметить, что если функция ψ — решение уравнения Шредингера, то и $c \cdot \psi$ — тоже его решение (где c — произвольная постоянная). Отсюда вытекает необходимость так называемой нормировки, однако здесь мы не будем останавливаться на этом (часть II, гл. 1).

5.4. Момент количества движения. Атом водорода в магнитном поле

Важной характеристикой состояния атома служит момент количества движения его электронов. В классической механике три компоненты момента количества движения любой частицы по трем осям координат записываются следующим образом:

$$M_x = yp_z - zp_y, \quad M_y = zp_x - xp_z, \quad M_z = xp_y - yp_x.$$

В квантовой механике, как было указано выше, мы должны заменить импульс p выражением

$$\frac{h}{i}\frac{\partial}{\partial q}.$$

Согласно принципам квантовой механики (разд. 3.6), чтобы получить момент количества движения электрона для известной ψ-функции, надо приведенным выше оператором момента количества движения подействовать на ψ. Рассмотрим сначала s-функцию $\psi = \psi(r)$

$$M_z: \quad \frac{h}{i}\left(x\frac{\partial\psi}{\partial y} - y\frac{\partial\psi}{\partial x}\right) = \frac{h}{i}\left(x\frac{\partial\psi}{\partial r}\frac{y}{r} - y\frac{\partial\psi}{\partial r}\frac{x}{r}\right) = 0;$$

аналогично записываются компоненты M_x и M_y. Мы видим теперь, что электрон в s-состоянии имеет момент количества движения, равный нулю. Соответствующий расчет момента количества движения для p-электронов (который здесь не приводится) дает интересный результат: только одна компонента момента количества движения имеет одно (или несколько) постоянное значение, тогда как две другие компоненты всегда неопределенны. Какая из компонент момента количества движения имеет фиксированное значение, зависит от выбора функции ψ. В случае p-функции оказывается, что «фиксированная» компонента момента количества движения принимает следующие значения:

$$+h, \ 0, \ -h.$$

Момент количества движения определяет также поведение атома в магнитном поле. Классическая электродинамика дает следующее соотношение между моментом ко-

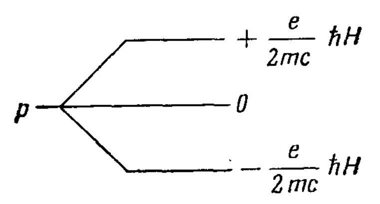
личества движения и *магнитным моментом* μ заряженной частицы (выражение для одной компоненты)

$$\mu_z = \frac{e}{2mc} M_z. \tag{17}$$

В магнитном поле напряженностью H такая частица обладает дополнительной энергией, которая выражается как

$$W = \mu_z H = \frac{e}{2mc} M_z H.$$

Если атом водорода в возбужденном p-состоянии поместить в магнитное поле, то учитывая эти соотношения, мы найдем, что вырождение для трех p-функций снимается. p-Состояния расщепляются на следующие три уровня энергии:



Это чрезвычайно важное явление называют эффектом Зеемана. Можно показать, что соответствующие d-состояния также расщепляются в магнитном поле на пять уровней; значения «фиксированной» компоненты момента количества движения равны

$$2\hbar, \ \hbar, \ 0, \ -\hbar, \ -2\hbar.$$

Из изложенного выше следует, что один s-электрон не может обладать никаким магнетизмом, так как он имеет нулевой момент количества движения. Кроме того, в магнитном поле должно наблюдаться расщепление только на 3,5 уровней (или также на 7,9, ..., уровней, ибо существуют соответствующие состояния с бо́льшими моментами количества движения и, следовательно, большей степенью расщепления). Однако эксперимент показывает, что для s-электронов в магнитном поле можно обнаружить двукратное расщепление. Причиной этого

служит спин электрона (разд. 3.6). Электрон имеет две спиновые компоненты момента количества движения

$$+\frac{1}{2}\hbar, \quad -\frac{1}{2}\hbar.$$

Между магнитным спиновым моментом и спиновым моментом количества движения существует соотношение, отличное от уравнения (17)

$$\mu_s = \frac{e}{mc}\cdot M_s = \frac{e\hbar}{2mc}.$$

Таким образом, электрон обладает как «нормальным» (так называемым орбитальным) моментом количества движения, так и спиновым моментом количества движения, и их следует объединить в полный момент количества движения. Однако подробнее мы познакомимся с этим в следующей главе.

5.5. Электронные конфигурации, атомные состояния, периодическая система

С приобретенными теперь знаниями мы можем понять строение всех других атомов элементов периодической системы. Для этого необходимо сделать некоторые упрощающие предположения. Важнейшим из них является то, что мы можем пренебречь взаимодействием между электронами, т. е. мы предполагаем, что каждый электрон независимо от других электронов движется в потенциале атомного ядра

$$U = \frac{Ze^2}{r},$$

где Z — заряд ядра. Таким образом, мы используем для описания строения атомов *одноэлектронную модель*. Позже мы увидим, что одноэлектронная модель имеет большое значение при описании строения молекул в квантовохимическом методе молекулярных орбиталей (метод МО).

Строение периодической системы определяется исключительно принципом Паули (разд. 3.6), помимо некоторых правил определения моментов количества движения, с которыми мы также познакомимся. Мы рассмотрим пра-

вила, относящиеся к различным квантовым числам. Мы уже познакомились с главным квантовым числом n, которое определяет энергию электронного состояния. Для характеристики орбитального момента количества движения используют *орбитальное квантовое число* l; оно принимает следующие значения:

$l=0$ (s-электроны), $l=1$ (p-электроны),
$l=2$ (d-электроны), $l=3$ (f-электроны).

Следовательно, квантовые числа n и l характеризуют энергию и симметрию электронного состояния. Уровни энергии, возникающие при расщеплении вырожденных состояний, характеризуются *магнитным орбитальным квантовым числом* m. Например, уровни, возникающие при расщеплении p-состояния, характеризуются значениями магнитного орбитального квантового числа $+1$, 0, -1; $m = 2l + 1$, т. е. принимает целочисленные значения между $+l$ и $-l$. Последнее квантовое число, которое необходимо для описания состояния одного электрона, характеризует спин электрона — *магнитное спиновое квантовое число* s; оно может принимать только значения $+{}^1/_2$ и $-{}^1/_2$. Как составить момент количества движения для многоэлектронных атомов и как охарактеризовать результирующий полный момент количества движения квантовыми числами? Эти вопросы лучше всего рассматривать при построении периодической системы при помощи одноэлектронной модели.

В разд. 5.3 мы уже упоминали, что для атома водорода существует случайное вырождение. В случае многоэлектронных атомов оно снимается за счет того, что электроны движутся не в точно кулоновском поле. Поэтому одноэлектронная схема уровней для атомов с большим числом электронов выглядит несколько иначе; например, $2s$- и $2p$-уровни не совпадают. Однако это смещение между $2s$- и $2p$-уровнями, обусловленное «эффективным полем ядра», не так велико, как расстояние между двумя уровнями с различными значениями n.

Теперь при заполнении одноэлектронных уровней мы учитываем принцип Паули: первым многоэлектронным атомом в периодической системе является He.

Два электрона атома гелия занимают $1s$-уровень; они имеют одинаковые главные и орбитальные квантовые числа, следовательно, они должны различаться по спиновому состоянию. В результате антипараллельного расположения спинов, $+^1/_2$ и $-^1/_2$, общий спин оказывается равным нулю. Общий орбитальный момент количества движения (два электрона с $l = 0$) также равен нулю. Для обозначения общего момента количества движения и общего спина используют *символику термов*. Общий

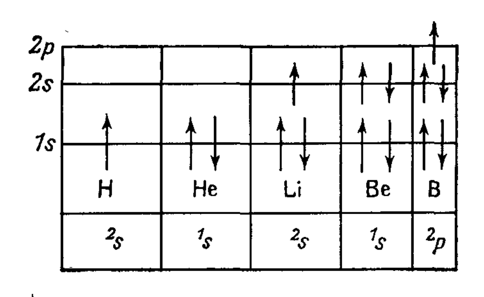


Рис. 16. Основные состояния атомов H, He, Li, Be и B.

орбитальный момент количества движения обозначается прописными буквами: S (для $L = 0$), P (для $L = 1$), D (для $L = 2$), F (для $L = 3$) и т. д. Верхний индекс определяется полным спином S, однако это не сам спин S, а число $2S + 1$, которое называют *мультиплетностью*. Следовательно, основное состояние атома He характеризуется термом ^1S.

Атом Li имеет третий электрон на $2s$-уровне; полный спин равен $^1/_2$, следовательно, основное состояние характеризуется как ^2S. На рис. 16 показаны основные состояния атомов элементов от H до B. Несколько сложнее ситуация в случае углерода. Здесь мы имеем два электрона на $2p$-уровне. Как было показано выше, этот уровень может расщепляться на три различных уровня с m, равным 1, 0 и -1 соответственно. Теперь мы должны выяснить все способы размещения двух электронов на этих уровнях. На рис. 17 приведены все комбинации, не противоречащие принципу Паули. Внизу даны результирующие спиновые и магнитные квантовые числа для

отдельных комбинаций. Для $S = 1$ мы находим $M = -1, 0, +1$. Этим значениям M соответствует один полный момент количества движения $L = 1$. Следовательно, эта комбинация образует атомное состояние ^3P. Для $S = 0$ M имеет следующие значения: $-2, -1, 0, +1, +2$ и, кроме того, еще одно значение, равное 0. Этим значениям M отвечают два разных значения

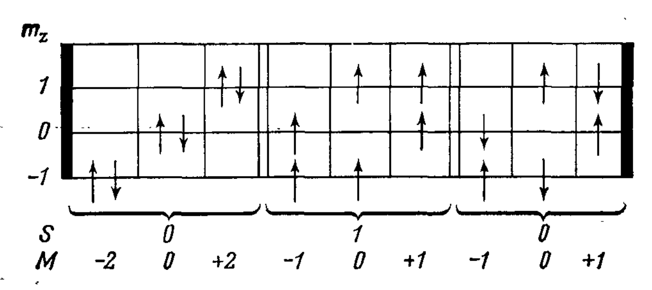


Рис. 17. Атомные состояния углерода.

L : $L = 2$ и $L = 0$. Таким образом, мы получили еще два других атомных состояния, возможных для атома углерода, ^1D и ^1S. Какое же из трех выведенных возможных состояний является основным? На этот вопрос нельзя ответить в рамках одноэлектронной модели, так как необходимо учитывать взаимодействие электронов. Позднее мы сможем рассмотреть этот вопрос подробнее, а здесь сформулируем результат в форме правила Гунда: из рассчитанных нами атомных состояний наиболее устойчиво то, при котором спины электронов направлены параллельно. Поэтому основным состоянием атома C является состояние ^3P, что подтверждено спектроскопическими исследованиями.

Так же, как и для атома C, и с тем же упрощением можно вывести основные состояния атомов следующих элементов: N, O, F и Ne. В случае Ne s- и p-уровни «оболочки» с $n = 2$ заполнены полностью; последующие электроны не могут быть расположены здесь без нарушения принципа Паули, что и обусловливает заполнение одноэлектронных уровней оболочки с $n = 3$. Это происходит совершенно так же, как для оболочки с $n = 2$,

Таблица 5

Основные состояния атомов

Z			K	L		M			N				O			P			Q
			1s	2s	2p	3s	3p	3d	4s	4p	4d	4f	5s	5p	5d	6s	6p	6d	7s
1	H	$^2S_{1/2}$	1																
2	He	$^1S_0$	2																
3	Li	$^2S_{1/2}$	2	1															
4	Be	$^1S_0$	2	2															
5	B	$^2P_{1/2}$	2	2	1														
6	C	$^3P_0$	2	2	2														
7	N	$^4S_{3/2}$	2	2	3														
8	O	$^3P_2$	2	2	4														
9	F	$^2P_{3/2}$	2	2	5														
10	Ne	$^1S_0$	2	2	6														
11	Na	$^2S_{1/2}$	2	2	6	1													
12	Mg	$^1S_0$	2	2	6	2													
13	Al	$^2P_{1/2}$	2	2	6	2	1												
14	Si	$^3P_0$	2	2	6	2	2												
15	P	$^4S_{3/2}$	2	2	6	2	3												
16	S	$^3P_2$	2	2	6	2	4												
17	Cl	$^2P_{3/2}$	2	2	6	2	5												
18	Ar	$^1S_0$	2	2	6	2	6												
19	K	$^2S_{1/2}$	2	2	6	2	6		1										
20	Ca	$^1S_0$	2	2	6	2	6		2										
21	Sc	$^2D_{3/2}$	2	2	6	2	6	1	2										
22	Ti	$^3F_2$	2	2	6	2	6	2	2										
23	V	$^4F_{3/2}$	2	2	6	2	6	3	2										
24	Cr	$^7S_3$	2	2	6	2	6	5	1										
25	Mn	$^6S_{3/2}$	2	2	6	2	6	5	2										
26	Fe	$^5D_4$	2	2	6	2	6	6	2										

5*

27	Co	$^4F_{1/2}$	2	2	6	2	6	7	2							
28	Ni	$^3F_4$	2	2	6	2	6	8	2							
29	Cu	$^2S_{1/2}$	2	2	6	2	6	10	1							
30	Zn	$^1S_0$	2	2	6	2	6	10	2							
31	Ga	$^2P_{1/2}$	2	2	6	2	6	10	2	1						
32	Ge	$^3P_0$	2	2	6	2	6	10	2	2						
33	As	$^4S_{3/2}$	2	2	6	2	6	10	2	3						
34	Se	$^3P_2$	2	2	6	2	6	10	2	4						
35	Br	$^2P_{3/2}$	2	2	6	2	6	10	2	5						
36	Kr	$^1S_0$	2	2	6	2	6	10	2	6						
37	Rb	$^2S_{1/2}$	2	2	6	2	6	10	2	6			1			
38	Sr	$^1S_0$	2	2	6	2	6	10	2	6			2			
39	Y	$^2D_{3/2}$	2	2	6	2	6	10	2	6	1		2			
40	Zr	$^3F_2$	2	2	6	2	6	10	2	6	2		2			
41	Nb	$^6D_{1/2}$	2	2	6	2	6	10	2	6	3		1			
42	Mo	$^7S_3$	2	2	6	2	6	10	2	6	4		1			
43	Tc	$^6S_{3/2}$	2	2	6	2	6	10	2	6	5		2			
44	Ru	$^5F_5$	2	2	6	2	6	10	2	6	5		1			
45	Rh	$^4F_{3/2}$	2	2	6	2	6	10	2	6	7		1			
46	Pd	$^1S_0$	2	2	6	2	6	10	2	6	8					
47	Ag	$^2S_{1/2}$	2	2	6	2	6	10	2	6	10		1			
48	Cd	$^1S_0$	2	2	6	2	6	10	2	6	10		2			
49	In	$^2P_{1/2}$	2	2	6	2	6	10	2	6	10		2	1		
50	Sn	$^3P_0$	2	2	6	2	6	10	2	6	10		2	2		
51	Sb	$^4S_{3/2}$	2	2	6	2	6	10	2	6	10		2	3		
52	Te	$^3P_2$	2	2	6	2	6	10	2	6	10		2	4		
53	I	$^2P_{3/2}$	2	2	6	2	6	10	2	6	10		2	5		
54	Xe	$^1S_0$	2	2	6	2	6	10	2	6	10		2	6		
55	Cs	$^2S_{1/2}$	2	2	6	2	6	10	2	6	10		2	6		1
56	Ba	$^1S_0$	2	2	6	2	6	10	2	6	10		2	6		2
57	La	$^2D_{3/2}$	2	2	6	2	6	10	2	6	10		2	6	1	2
58	Ce	$^3H_4$	2	2	6	2	6	10	2	6	10	1	2	6	1	2

Продолжение табл. 5

Z			K	L		M			N				O			P			Q
			1s	2s	2p	3s	3p	3d	4s	4p	4d	4f	5s	5p	5d	6s	6p	6d	7s
59	Pr	$^4I_{3/2}$	2	2	6	2	6	10	2	6	10	3	2	6		2			
60	Nd	$^5I_4$	2	2	6	2	6	10	2	6	10	4	2	6		2			
61	Pm	—	2	2	6	2	6	10	2	6	10	5	2	6		2	?		
62	Sm	$^7F_0$	2	2	6	2	6	10	2	6	10	6	2	6		2			
63	Eu	$^8S_{7/2}$	2	2	6	2	6	10	2	6	10	7	2	6		2			
64	Gd	^9D	2	2	6	2	6	10	2	6	10	7	2	6	1	2			
65	Tb	—	2	2	6	2	6	10	2	6	10	9	2	6		2			
66	Dy	$^5I_8$	2	2	6	2	6	10	2	6	10	10	2	6		2			
67	Ho	$^4I_{15/2}$	2	2	6	2	6	10	2	6	10	11	2	6		2			
68	Er	$^3H_6$	2	2	6	2	6	10	2	6	10	12	2	6		2			
69	Tm	$^2F_{7/2}$	2	2	6	2	6	10	2	6	10	13	2	6		2			
70	Yb	$^1S_0$	2	2	6	2	6	10	2	6	10	14	2	6		2			
71	Lu	$^2D_{3/2}$	2	2	6	2	6	10	2	6	10	14	2	6	1	2			
72	Hf	$^3F_2$	2	2	6	2	6	10	2	6	10	14	2	6	2	2			
73	Ta	$^4F_{3/2}$	2	2	6	2	6	10	2	6	10	14	2	6	3	2			
74	W	$^5D_0$	2	2	6	2	6	10	2	6	10	14	2	6	4	2			
75	Re	$^6S_{5/2}$	2	2	6	2	6	10	2	6	10	14	2	6	5	2			
76	Os	$^5D_4$	2	2	6	2	6	10	2	6	10	14	2	6	6	2			
77	Ir	^4F	2	2	6	2	6	10	2	6	10	14	2	6	7	2			
78	Pt	(^3D)	2	2	6	2	6	10	2	6	10	14	2	6	9	1	?		
79	Au	$^2S_{1/2}$	2	2	6	2	6	10	2	6	10	14	2	6	10	1			
80	Hg	$^1S_0$	2	2	6	2	6	10	2	6	10	14	2	6	10	2			

81	Tl	$^2P_{1/2}$	2	2	6	2	6	10	2	6	10	14	2	6	10		2	1		
82	Pb	$^3P_0$	2	2	6	2	6	10	2	6	10	14	2	6	10		2	2		
83	Bi	$^4S_{3/2}$	2	2	6	2	6	10	2	6	10	14	2	6	10		2	3		
84	Po	$^3P_2$	2	2	6	2	6	10	2	6	10	14	2	6	10		2	4		
85	At	$^2P_{3/2}$	2	2	6	2	6	10	2	6	10	14	2	6	10		2	5		
86	Rn	$^1S_0$	2	2	6	2	6	10	2	6	10	14	2	6	10		2	6		
87	Fr	$^2S_{1/2}$	2	2	6	2	6	10	2	6	10	14	2	6	10		2	6		1
88	Ra	$^1S_0$	2	2	6	2	6	10	2	6	10	14	2	6	10		2	6		2
89	Ac	$(^2D_{3/2})$	2	2	6	2	6	10	2	6	10	14	2	6	10		2	6	1	2 ?
90	Th	$(^3F_2)$	2	2	6	2	6	10	2	6	10	14	2	6	10		2	6	2	2 ?
91	Pa		2	2	6	2	6	10	2	6	10	14	2	6	10	2	2	6	1	2 ?
92	U		2	2	6	2	6	10	2	6	10	14	2	6	10	3	2	6	1	2
93	Np	?	2	2	6	2	6	10	2	6	10	14	2	6	10	4	2	6	1	2 ?
94	Pu	?	2	2	6	2	6	10	2	6	10	14	2	6	10	6	2	6		2 ?
95	Am	?	2	2	6	2	6	10	2	6	10	14	2	6	10	7	2	6		2
96	Cm	?	2	2	6	2	6	10	2	6	10	14	2	6	10	7	2	6	1	2 ?
97	Bk	?	2	2	6	2	6	10	2	6	10	14	2	6	10	9	2	6		2 ?
98	Cf	?	2	2	6	2	6	10	2	6	10	14	2	6	10	10	2	6		2 ?
99	Es	?	2	2	6	2	6	10	2	6	10	14	2	6	10	11	2	6		2 ?
100	Fm	?	2	2	6	2	6	19	2	6	10	14	2	6	10	12	2	6		2 ?
101	Md	?	2	2	6	2	6	10	2	6	10	14	2	6	10	13	2	6		2 ?
102	(No)	?	2	2	6	2	6	10	2	6	10	14	2	6	10	14	2	6		2 ?
103	Lr	?	2	2	6	2	6	10	2	6	10	14	2	6	10	14	2	6	1	2 ?
104	Ku	?																		
105	(Eka—Ta)	?																		

пока мы снова не доходим до инертного газа, Ar. Это также приводит и к одинаковым основным термам. Следовательно, элементы обоих «коротких» периодов, стоящие друг под другом в периодической таблице, имеют электронные оболочки аналогичного строения.

Строение других элементов периодической системы мы не будем описывать подробно. Энергетическую последовательность одноэлектронных уровней для более высоких оболочек и особенности их заполнения, которые обусловливают, например, появление элементов побочных групп и лантанидов, можно найти в обзорной табл. 5. Нижний индекс при терме указывает, как складываются орбитальный и спиновый моменты количества движения в полный момент.

5.6. Границы применимости одноэлектронной модели, атомы и молекулы

Мы видели, что даже пренебрегая взаимодействием электронов, можно в общем хорошо понять закономерности периодического строения электронных оболочек. Однако таким образом не удается объяснить некоторые важные явления — например, те, которые лежат в основе правила Гунда. Даже возбужденные состояния простейшего многоэлектронного атома — гелия — нельзя объяснить в таком приближении. При включении в рассмотрение взаимодействия электронов необходимо обратить внимание на определенные особенности симметричных и антисимметричных собственных функций, упомянутые в разд. 3.6. Мы хотели бы сначала рассмотреть эти чрезвычайно важные особенности на другой двухэлектронной системе, молекуле H_2, хотя мы столкнулись с ними уже в случае атома He. Эти особенности очень тесно связаны с явлением химической связи, которое мы рассмотрим в следующей главе. Отметим здесь, однако, что причины, обусловливающие стабильную структуру атома He, аналогичны тем, которые позволяют молекуле H_2 выступать в качестве устойчивой многоэлектронной системы. В физическом смысле нет никакой принципиальной разницы между атомом и молекулой. Несмотря на это,

объединение в стабильную «многочастичную» систему с несколькими атомными ядрами принято называть *химической связью.*

6. ФОРМЫ ПРОЯВЛЕНИЯ ХИМИЧЕСКОЙ СВЯЗИ

6.1. Уровни энергии и структура молекул

К простейшим системам с химическими связями принадлежат те молекулы, построение которых из атомов правильно описал еще Авогадро, — это двухатомные молекулы газообразных элементов (H_2, N_2 и т. д.). Самой простой молекулой является система из трех частиц с одной химической связью — молекулярный ион H_2^+, состоящий из двух протонов и одного электрона. Прежде чем рассматривать причины устойчивости простых молекул и для того, чтобы понять сущность химической связи в простейших формах ее проявления, следует познакомиться с экспериментальными доказательствами существования энергетических уровней в молекулах. При переходе от атомов к молекулам энергетические характеристики значительно усложняются, так как кроме изменения энергии электронов появляется возможность измененнй вращательной и колебательной энергии. Изменения энергии, как правило, накладываются одно на другое, поэтому спектры молекул весьма сложны. Различают приблизительно три типа спектров: вращательные в длинноволновой инфракрасной области (500—50 мкм), вращательно-колебательные в коротковолновой инфракрасной области (10—1 мкм) и вращательно-колебательные электронные в видимой и ультрафиолетовой областях.

В табл. 6 представлен электромагнитный спектр.

6.1.1. Вращательные спектры

Проще всего (в форме полос поглощеиия) вращательные спектры проявляются в случае двухатомных молекул, разумеется, при условии, что центры тяжести положительных и отрицательных зарядов не совпадают и молекула обладает дипольным моментом. Вывод вращательных термов осуществляется довольно просто при помощи

Электрома

Область спектра		γ-Лучи		Рентгеновские лучи		Вакуумный УФ
Длина волны	см Å нм и мкм	10^{-10} 10^{-2}	10^{-9} 10^{-1}	10^{-8} 1	10^{-7} 10 1 нм	10^{-6} 100 10 нм
Волновое число $\frac{1}{\lambda}$	МГц					
Частота $\nu = \frac{c}{\lambda}$	c^{-1}					
Энергия 1 кванта $h\nu$	эВ	$1,24 \cdot 10^6 =$ $=1,24$ МэВ	$1,24 \cdot 10^5$	$1,24 \cdot 10^4$	1240	124
	ккал/моль					2860
	K $[\theta = h\nu/k]$	$14\,500 \cdot 10^6$				1 450 000
Процессы		Ядерные процессы		Близъядерные электронные переходы		Электронные переходы в валентной оболочке

уравнения Шредингера для «жесткого волчка» с моментом инерции $\Theta = mr^2$. В качестве координаты введем в это уравнение путь по круговой орбите $q = r \cdot \omega$ и рассмотрим специальный случай вращения в одной плоскости. Так как $\partial(r\omega) = r\partial\omega$, получим

$$\frac{\partial^2\psi}{\partial q^2} + \frac{2m}{\hbar^2}(E-U)\psi = \frac{\partial^2\psi}{\partial (r\omega)^2} + \frac{2m}{\hbar^2}E_{\text{rot}} \cdot \psi =$$

$$= \frac{\partial^2\psi}{\partial\omega^2} + \frac{2mr^2}{\hbar^2} \cdot E_{\text{rot}}\,\psi = \frac{\partial^2\psi}{\partial\omega^2} + \frac{2\Theta}{\hbar^2} \cdot E_{\text{rot}}\,\psi = 0.$$

Решениями этого уравнения являются следующие собственные функции:

$$\psi = \cos\sqrt{\frac{2E_{\text{rot}}\Theta}{\hbar^2}}\,\omega \quad \text{и} \quad \psi = \sin\sqrt{\frac{2E_{\text{rot}}\Theta}{\hbar^2}}\,\omega.$$

Таблица 6

гнитный спектр

УФ и видимая		Ближияя ИК	Дальняя ИК	Микроволны		Радиоволны				
10^{-5} 1000 100 нм	10^{-4} 1 мкм	10^{-3} 10 мкм	10^{-2} 100 мкм	10^{-1}	1	10	10^{2}	10^{3}	10^{4}	10^{5}
	10 000	1 000	100							
				$3\cdot10^{5}$	$3\cdot10^{4}$	$3\cdot10^{3}$	$3\cdot10^{2}$	30	3	0,3
12,4	1,24	0,124	0,0124	0,00124						
286	28,6	2,86	0,286							
145 000	14 500	1450	145	14,5	1,45					
Электронные переходы в валентной оболочке		Колебания молекул	Вращения молекул	Зеемановские переходы		Переходы между ядерными спинами				

В качестве совершенно естественного здесь «граничного условия» следует учесть, что функция ψ после одного полного цикла всегда должна снова принимать то же значение:

$$\psi(\omega) = \psi(\omega + 2\pi) = \psi(\omega + 4\pi).$$

Отсюда легко получить как энергию вращения, так и ее квантование

$$\sqrt{\frac{2E_{\text{rot}}\Theta}{\hbar^2}} = 0, 1, 2, 3\ldots; \quad E_{\text{rot}} = \frac{\hbar^2}{2\Theta}\cdot k^2 \ (k = 0, 1, 2, 3).$$

При переходе к трехмерному решению задачи вместо тригонометрических собственных функций появляются более сложные, шаровые функции, а в собственных значе-

ниях k^2 заменяется выражением $k(k+1)$. Для вращательных квантовых чисел выполняется правило отбора $\Delta k = \pm 1$.

Положение терма в инфракрасной области можно получить из числового значения момента инерции соответствующей молекулы. Величины Θ имеют порядок приблизительно 10^{-40} г·см^2. Момент инерции можно найти также из анализа вращательного спектра. Молекулам

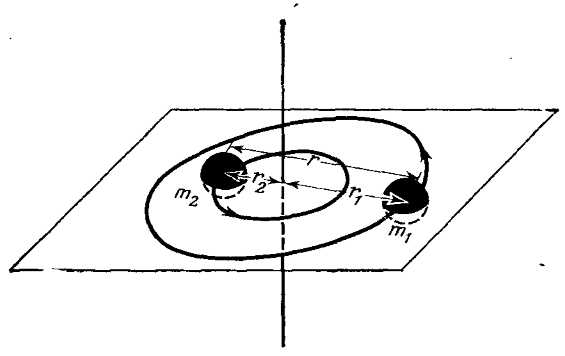


Рис. 18. Гантельная модель вращающейся двухатомной молекулы.

состоящим из более тяжелых атомов, свойственны большие моменты инерции, и их вращательные частоты настолько низкие, что попадают в область микроволн. Спектроскопия в этой области сделала большие успехи благодаря развитию микроволновой техники. В последнее время при помощи *микроволновой спектроскопии* удалось получить многочисленные полезные данные о межъядерных расстояниях в молекулах.

Познакомимся с ходом такого рода определения молекулярных размеров на примере вращательного спектра молекулы окиси углерода CO. Вращение двухатомной молекулы можно наглядно пояснить на модели (рис. 18). Используя соотношение $m_1 r_1 = m_2 r_2$ (которое определяет положение центра тяжести), выражение для момента инерции системы $\Theta = m_1 r_1^2 + m_2 r_2^2$ можно преобразовать следующим образом:

$$\Theta = \frac{m_1 \cdot m_2}{m_1 + m_2} r^2, \tag{18}$$

где $r = r_1 + r_2$ — расстояние между ядрами двух атомов. Далее можно описать вращение двух масс как вращение одной массы

$$\mu = \frac{m_1 \cdot m_2}{m_1 + m_2} \quad \text{(приведенная масса)} \tag{19}$$

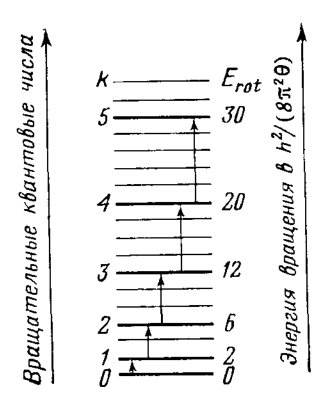


Рис. 19. Вращательные уровни энергии двухатомной молекулы.

на расстоянии r от перпендикуляра к оси, соединяющей ядра. Для момента инерции получим выражение

$$\Theta = \mu r^2. \tag{20}$$

Выведенное выше уравнение

$$E_{\text{rot}} = \frac{h^2}{8\pi^2\Theta} k (k+1) \tag{21}$$

выражает зависимость вращательных уровней энергии от момента инерции молекулы и вращательного квантового числа k. Рис. 19 наглядно иллюстрирует увеличение разности энергии двух соседних состояний с возрастанием k.

В случае поглощения на основании правила отбора $\Delta k = \pm 1$ для энергии возбуждения имеем

$$\Delta E = E_{\text{rot}_{k+1}} - E_{\text{rot}_k} = \frac{h^2}{8\pi^2\Theta} [(k+1)(k+2) - k(k+1)],$$

$$\Delta E = \frac{h^2}{4\pi^2\Theta} (k+1). \tag{22}$$

Соответствующие частоты максимумов поглощения равны

$$\nu_{k+1} = \frac{\Delta E}{h} = \frac{h}{4\pi^2\Theta}(k+1), \quad \text{где} \quad k = 0,1,2\ldots. \qquad (23)$$

На основании использованной здесь модели ясно, что вращательный спектр двухатомной молекулы должен состоять из ряда равноудаленных линий, частоты которых отличаются на постоянную величину

$$\Delta\nu = \nu_{k+1} - \nu_k = \frac{h}{4\pi^2\Theta}. \qquad (24)$$

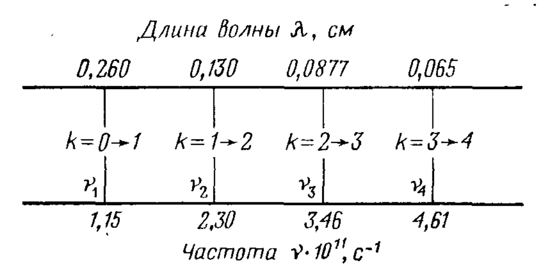


Рис. 20. Первые четыре линии в микроволновом спектре CO.

Спектры, полученные экспериментально, показывают, что это условие в общем хорошо выполняется. На рис. 20 схематически представлен спектр поглощения окиси углерода. Полосы поглощения проявляются при частотах (или длинах волн), при которых кванты энергии падающего света точно соответствуют переходам между соседними вращательными состояниями. Первая частота поглощения ν_1 (переход $k = 0 \rightarrow k = 1$) равна приблизительно постоянной разности энергии между отдельными абсорбционными линиями. Точное измерение дает значение $\nu_1 = 1{,}152706 \cdot 10^{11}$ с$^{-1}$, которое показывает удивительную точность измерений в микроволновой области. Для дальнейших расчетов мы воспользуемся округленным значением $\nu_1 = 1{,}153 \cdot 10^{11}$ с$^{-1}$. Соответствующая длина волны составляет

$$\lambda_1 = \frac{c}{\nu_1} = \frac{2{,}998 \cdot 10^{10}}{1{,}153 \cdot 10^{11}} = 0{,}260 \text{ см}.$$

Поглощенный квант энергии равен

$$\Delta E = h \cdot \nu_1 = 6{,}625 \cdot 10^{-27} \cdot 1{,}153 \cdot 10^{11} = 7{,}64 \cdot 10^{-16} \text{ эрг.}$$

Теперь рассчитаем расстояние r между ядрами двух атомов в молекуле СО, используя уравнение (20)

$$r = \sqrt{\frac{\Theta}{\mu}}, \quad \text{где} \quad \mu = \frac{m_1 \cdot m_2}{m_1 + m_2}.$$

Для момента инерции молекулы СО по уравнению (24) при помощи измеренного значения частоты получим

$$\Theta_{CO} = \frac{h}{4\pi^2 \nu_1} = \frac{1{,}67 \cdot 10^{-28}}{1{,}15 \cdot 10^{11}} = 1{,}45 \cdot 10^{-39} \text{ г} \cdot \text{см}^2.$$

Расчет приведенной массы предполагает знание абсолютных масс атомов. Их значение можно получить, разделив массы молей этих атомов на число Лошмидта N_L; тогда

$$\mu_{CO} = \frac{12 \cdot 16}{(12 + 16) \cdot 6{,}023 \cdot 10^{23}} = 1{,}14 \cdot 10^{-23} \text{ г.}$$

Отсюда следует, что

$$r_{CO} = \sqrt{\frac{1{,}45 \cdot 10^{-39}}{1{,}14 \cdot 10^{-23}}} = 1{,}13 \cdot 10^{-8} \text{ см.}$$

При помощи приведенного выше измеренного значения ν_1 длину связи можно рассчитать значительно точнее, однако следует учитывать ограниченную точность измерения константы Планка и атомных весов. Кроме того, слишком высокая точность не имеет и физического смысла, так как в применяемой модели пренебрегают колебаниями ядер.

Для вращательных состояний молекул с атомными ядрами, которые обладают получисленными ядерными спинами (например, для H_2) при выполнении условия антисимметричности общей функции состояния, необходимо учитывать симметрию спинов ядер. Несмотря на то, что это положение здесь подробно не рассматривается, можно привести в качестве примера две модификации H_2: с четным и нечетным вращательными квантовыми числами. Эти модификации называют орто- и параводородом соответственно.

6.1.2. Вращательно-колебательные спектры

Прежде чем исследовать структуру этих спектров, кратко опишем тип квантования колебательной энергии. Сильно упрощая ситуацию, можно предположить, что периодическое сближение и удаление ядер в молекуле происходит «гармонически», т. е. в соответствии с законом Гука

$$\mathcal{R} = -k(r - r_0),$$

где r — расстояние между ядрами, r_0 — равновесное расстояние между ядрами. Частота такого гармонического осциллятора равна

$$\nu = \frac{1}{2\pi}\sqrt{\frac{k}{m}}.$$

Силовая постоянная k (константа упругости) — характеристическая молекулярная константа. Частота колебания тем выше, чем меньше масса. Потенциальная энергия гармонического осциллятора зависит от расстояния между ядрами следующим образом:

$$U = \frac{k(r - r_0)^2}{2}.$$

Таким образом, кривая потенциальной энергии имеет форму параболы. Естественно, что такая модель гармонического осциллятора справедлива только вблизи положения равновесия. Известно, что молекула не может иметь любую, сколь угодно большую колебательную энергию. При удалении атомов на определенное расстояние молекула, поглотив некоторую конечную энергию, диссоциирует на атомы. Лучшее представление о действительном ходе изменения потенциальной энергии дает приведенная на рис. 21 функция Морзе

$$U = D(1 - \exp[-\mathrm{const}(r - r_0)])^2,$$

где D — энергия диссоциации молекулы. Если в уравнение Шредингера ввести потенциальную энергию колебаний в виде функции межатомных расстояний, можно полу-

чить следующее выражение для собственных значений колебательной энергии:

$$E_{\text{Schwing}} = \left(u + \frac{1}{2}\right)h\nu \quad (u = 0, 1, 2, \ldots).$$

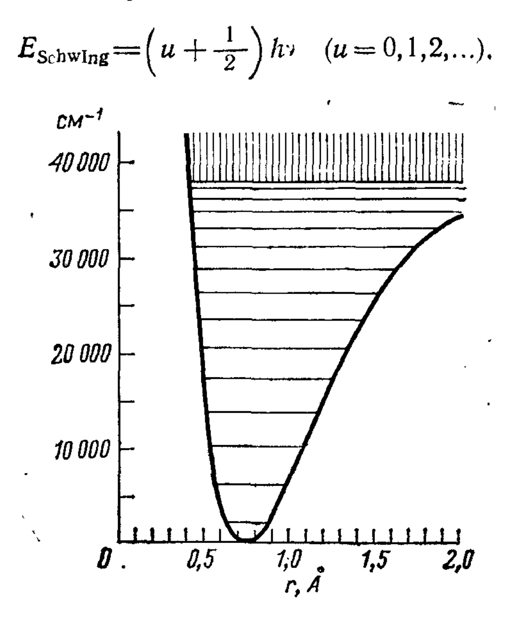


Рис. 21. Потенциальная функция Морзе с нанесенными колебательными уровнями.

Уровни колебательной энергии для гармонического осциллятора также расположены на равных расстояниях друг от друга. Однако они не эквидистантны, если в основу расчета потенциальной энергии положена функция Морзе (рис. 21). Здесь важно отметить, что самый низкий уровень энергии лежит на $^1/_2 h\nu$ выше, чем минимум потенциала. Эту энергию называют *энергией нулевой точки*; она имеет важное значение при определении энергии диссоциации по экспериментально найденной кривой потенциальной энергии.

Теперь можно понять сложную структуру вращательно-колебательной полосы (например, полосы поглощения при 3,5 мкм в спектре HCl). Она обусловлена изменением как колебательного, так и вращательного квантовых чи-

сел. На рис. 22 два колебательных состояния обозначены A и A' и приведены разрешенные переходы между вращательными состояниями.

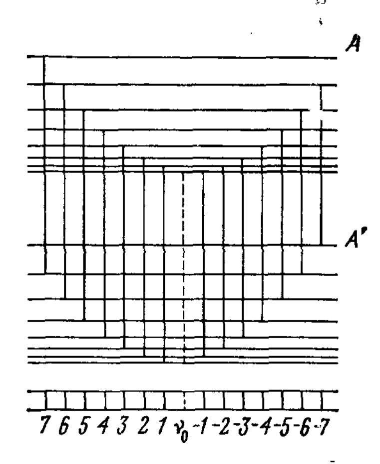


Рис. 22. Вращательно-колебательные переходы.

6.1.3. Спектры электронных переходов

Полосы в видимой и ультрафиолетовой областях возникают в результате взаимодействия вращательных, колебательных и электронных переходов и имеют очень сложную структуру. На рис. 23 и 24 приведены упрощенные схемы термов двухатомной молекулы. На рис. 23 показано основное состояние с колебательными и вращательными уровнями. Заштрихованная граничная непрерывная область отвечает диссоциированному состоянию, при котором атомы могут иметь любую кинетическую энергию. Вращательные термы приведены в другом, намного меньшем масштабе. На рис. 24 показана аналогичная схема для молекулы, возбужденной в результате электронного перехода. Следовательно, полоса электронного перехода состоит из ряда отдельных полос, соответствующих переходам между разными колебательными уровнями. Последние, кроме того, снова обнаруживают тонкую структуру вследствие вращения. Из места слияния полос можно рассчитать энергию диссоциации молекулы, однако при этом необходимо учитывать энергию

возбуждения возникающих атомов. Соотношение колебательных состояний при электронных переходах в молекулах подчиняется *принципу Франка — Кондона*: электронный переход происходит таким образом, что расстояние

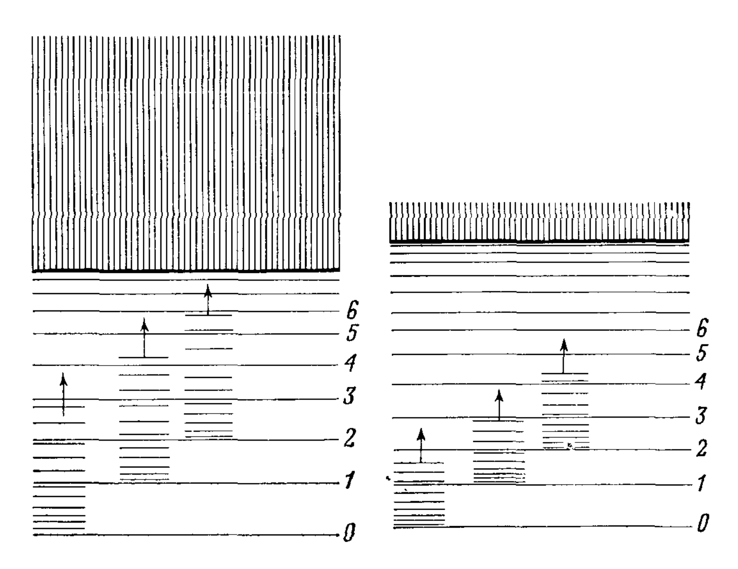


Рис. 23. Основное электронное состояние с колебательными и вращательными термами для двухатомной молекулы.

Рис. 24. Возбужденное электронное состояние.

между ядрами не изменяется; возбужденная молекула остается на том же колебательном уровне, на котором находилась молекула в основном состоянии.

6.1.4. Спектры растворов

Для многих молекул, например для большинства комплексных соединений, электронные переходы можно изучать в растворах при помощи абсорбционной спектроскопии в видимой и ультрафиолетовой областях. Основу таких измерений составляет закон поглощения света. Уменьшение потока излучения I (I — поток излучения

в единицу времени) при прохождении через поглощающую среду с толщиной слоя ds задается соотношением

$$dI = -aIds, \quad \text{или} \quad \frac{I}{I_0} = e^{-as}$$

(закон Ламберта)*. Согласно закону Бера, величина a для растворов пропорциональна концентрации c поглощающих молекул

$$\frac{I}{I_0} = e^{-\varepsilon_n cs}.$$

Используя десятичные логарифмы, получаем $E = -\lg I/I_0 = \varepsilon cs$, где E — поглощение и ε — коэффициент поглощения. Запись спектра поглощения осуществляется в виде зависимости E, ε или $\lg\varepsilon$ от длины волны или волнового числа. В последнем случае получают так называемую «типичную кривую цвета». Анализ спектров поглощения и экспериментальные основы спектрофотометрии составляют предмет специальных учебников.

Следует отметить, что в настоящее время нерастворимые или изменяющиеся при растворении вещества также можно изучать спектроскопически благодаря успехам спектроскопии диффузного отражения.

6.1.5. Спектры комбинационного рассеяния (спектры КР)

Возможность непосредственного наблюдения вращательных и колебательных переходов в видимой спектральной области основана на открытии Рамана и Мандельштама. При облучении вещества монохроматическим светом в спектре рассеянного излучения наряду с линией той же частоты, что и облучающий свет, появляются дополнительные линии с более высокой и более низкой частотами. Расстояние между этими линиями и частотой падающего света соответствует изменению энергии при

* Этот закон был сформулирован Бугером еще в 1729 г. (*Казицина Л. А.*, *Куплетская Н. В.*, Применение УФ-, ИК-, и ЯМР-спектроскопии в органической химии, М., «Высшая школа», М., 1971, стр. 12).— *Прим. ред.*

колебательных переходах. Спектроскопия комбинационного рассеяния позволяет удобно и точно определять, прежде всего, частоты колебаний молекул. При этом проявляется еще и различие между *валентными* и *деформационными* колебаниями. Последние возможны для многоатомных нелинейных молекул. Так, молекула H_2O обладает двумя валентными колебаниями O—H и одним деформационным колебанием угла O<(H, H).

Таблица 7

Валентные колебания и энергия связей

Связь	Частота колебания, см$^{-1}$	Энергия диссоциации, ккал/моль	Межъядерное расстояние, Å
N≡N	2331	221,5	1,10
C≡O	2168	225,1	1,13
(HC)≡N	2089	~164	1,16
O=O	1556	117,2	1,21
F—F	892	36	1,43
Cl—Cl	557	57,2	2,00
Br—Br	321	45,4	2,28
I—I	213	35,6	2,67
H—F	4141	134	0,93
H—Cl	2989	102,1	1,28
H—Br	2650	85,9	1,42

В табл. 7 приведены частоты валентных колебаний связей определенных типов. Можно заметить, что частоты валентных колебаний связей различных типов лежат в разных областях. На основании колебательных спектров (ИК- и КР-спектроскопия) можно сделать важные выводы о симметрии молекулы. Число возможных собственных колебаний N-атомной молекулы ($N > 2$) равно ($3N - 6$), причем ($N - 1$) из них может проявляться в виде валентных колебаний, а ($2N - 5$) — в виде деформационных. В зависимости от симметрии молекулы отдельные частоты колебаний могут совпадать (вырожденные колебания).

Например, для четырехатомной молекулы типа ZA_3 из шести возможных собственных колебаний при конфигурации равностороннего треугольника реализуется только три, а при пирамидальном строении — четыре колебания. ИК- и КР-спектры дополняют друг друга, так как они базируются на совершенно различных принципах поглощения энергии. Для молекул с центром симметрии колебания, при которых происходит изменение дипольного момента, как правило, неактивны в КР, поскольку при этом поляризуемость в направлении вектора поля излучения не изменяется. Поэтому линейные двухатомные молекулы характеризуются двумя интенсивными ИК-полосами, но одной интенсивной линией КР. Для нелинейных трехатомных молекул, которые не имеют центра симметрии, типично наличие трех линий в спектрах обоих типов.

ИК-, КР- и микроволновая спектроскопия являются в настоящее время мощными методами исследования структуры молекул. Эти спектроскопические методы используют и при исследовании строения неорганических соединений.

Введение молекулы в магнитное поле приводит к характерному изменению ее энергетического состояния; при этом осуществляются уже упомянутые в разд. 5.4. переходы между зеемановскими уровнями. Расстояния между этими «магнитными» уровнями спинов электронов в магнитных полях обычных лабораторных магнитов лежат, как правило, в микроволновой области, а для спинов ядер — в диапазоне дециметровых и метровых волн.

6.1.6. Спектры ядерного магнитного резонанса (спектры ЯМР)

Причиной рассматриваемого здесь поглощения энергии является спин ядра I, который аналогично спину электрона приводит в данном случае к магнитному моменту ядра. Магнитный момент μ является вектором и измеряется в ядерных магнетонах μ_k. Для ядерного

магнетона справедливо (разд. 6.5.3) соотношение, аналогичное уравнению для магнетона Бора:

$$\mu_k = \frac{e}{2m_p \cdot c} \cdot \hbar = 5{,}0504 \cdot 10^{-24}\ \text{Э} \cdot \text{см}^3, \qquad (25)$$

где m_p — масса протона и c — скорость света. Отношение масс электрона и протона равно 1 : 1836, и ядерный магнетон соответственно меньше магнетона Бора. На такой же порядок величины различаются эффекты, связанные с электронной оболочкой и с ядром.

Во внешнем гомогенном магнитном поле H_0 вектор магнитного момента может принять $(2I+1)$ ориентаций (по отношению к внешнему полю). Поэтому для особенно важных ядер с $I = {}^1/_2$ (H, ^{19}F, ^{31}P) существуют два положения, которые характеризуются магнитными ядерными квантовыми числами $m_I = +{}^1/_2$ и $m_I = -{}^1/_2$ соответственно.

Компоненты магнитных моментов в направлении поля составляют

$$\mu_{H_0} = g \cdot m_I \cdot \mu_k, \quad \text{где} \quad m_I = +{}^1/_2 \quad \text{или} \quad -{}^1/_2. \qquad (26)$$

Здесь величина g — так называемый g-фактор*, который зависит от строения атомного ядра и для каждого типа ядер имеет специфическое значение.

При выравнивании магнитных диполей потенциальная энергия системы изменяется. Физика дает следующее соотношение:

$$E = -\mu \cdot H_0 \cdot \cos\varphi, \qquad (27)$$

где φ — угол между векторами μ и H_0 (рис. 25). Учитывая, что $\cos\varphi = \mu_{H_0}/\mu$, и используя уравнения (26) и (27), получаем для $m_I = +{}^1/_2$

$$E_{(+1/2)} = -\frac{1}{2} g \cdot \mu_k \cdot H_0. \qquad (28)$$

---

* Очевидно, что ядерный g-фактор — безразмерная постоянная.— *Прим ред*

Следовательно, при этой ориентации энергия уменьшается. Для $m_I = -{}^1/_2$ имеем соответственно

$$\cos(\pi - \varphi) = -\cos\varphi = -\frac{\mu H_0}{\mu},$$

$$E_{(-1/2)} = +\frac{1}{2} g \cdot \mu_k \cdot H_0. \quad (29)$$

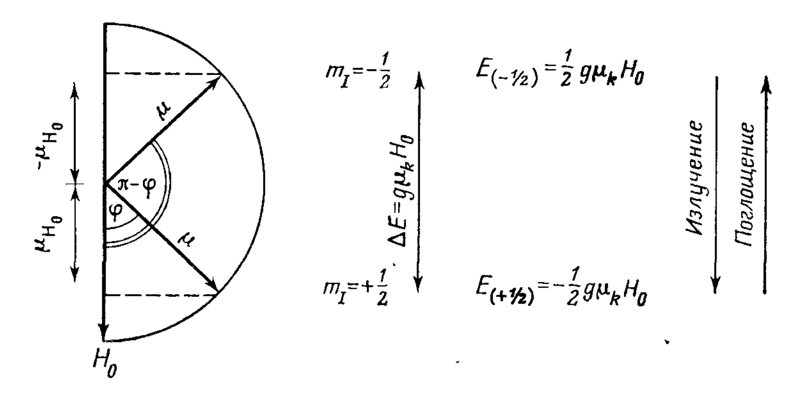


Рис. 25. Две возможные ориентации ядерного магнитного момента для ядра со спином $I = {}^1/_2$.

Необходимое количество энергии поставляется магнитным полем. Разница энергий обоих уровней равна

$$\Delta E = g \cdot \mu_k \cdot H_0. \quad (30)$$

В качестве важнейшего результата следует отметить, что в этом особом случае квант энергии пропорционален силе приложенного магнитного поля. Соответствующая энергия $\Delta E = h \cdot \nu$ может быть сообщена ядру при высокочастотном облучении. В результате постоянной переориентации вектора магнитного момента ядра изменение энергии может происходить в обоих направлениях, т. е. может происходить как поглощение, так и эмиссия.

Для всех видов спектроскопии справедливо следующее условие: энергия поглощается только тогда, когда заселенность N_- низшего энергетического состояния больше заселенности N_+ высшего энергетического состояния.

При наличии теплового равновесия отношение заселенностей уровней подчиняется закону распределения Больцмана: при постоянной температуре оно увеличивается с ростом разности энергий ΔE

$$\frac{N_+}{N_-} = \exp\left(-\frac{\Delta E}{k \cdot T}\right), \qquad (31)$$

где k — константа Больцмана и T — абсолютная температура.

В методе ЯМР это отношение можно увеличить путем повышения H_0, однако даже при этом оно остается низким по сравнению с другими спектроскопическими методами. При поглощении энергии, поставляемой высокочастотным полем определенной частоты, эта разность заселенностей уровней быстро сглаживается*. Для того чтобы поглощенная энергия по различным механизмам (которые здесь не могут быть разобраны) переходила в тепловую энергию системы, служат так называемые процессы релаксации. Время, необходимое для установления теплового равновесия (время релаксации), должно быть по возможности минимальным. Невыполнение этого условия приводит к эффекту насыщения, который препятствует наблюдению резонансных сигналов.

При использовании внешнего магнитного поля $H_0 = 10\,000$ Э резонансные частоты лежат между 1 и 50 МГц, что соответствует длинам волн в метровом диапазоне. Поэтому для генерации и фиксации частоты пользуются элементами радиотехнических схем. Основной экспериментальной проблемой является создание постоянного магнитного поля. Обычно при записи спектров ядерного резонанса частота высокочастотного поля остается постоянной, а H_0 варьируется. Поэтому ширину линий и расстояние между ними указывают, как правило, в единицах напряженности магнитного поля**.

* Если заселенности уровней становятся одинаковыми, то поглощение больше наблюдаться не будет,— происходит так называемое *насыщение*.— *Прим. ред.*

** Положение и ширину линий в спектрах ЯМР можно выражать как в единицах частоты, так и в единицах напряженности магнитного поля безотносительно к конструкции прибора. Наиболее часто используется измерение либо в герцах, либо в относительных безразмерных единицах — миллионных долях (млн$^{-1}$).— *Прим. ред.*

Типы ядер различают по спину. Все ядра с четным числом протонов и нейтронов имеют спин $I = 0$, и поэтому о ядерном резонансе здесь не может быть и речи. Особенно благоприятно использование ядер с $I = {}^1/_2$ и большим магнитным моментом. Это ядра следующих изотопов: ^1H, ^{19}F, ^{31}P, которые имеют относительно большие g-факторы. Резонансная частота зависит как от g-фактора, так и от внешнего магнитного поля:

$$\nu = \frac{g \cdot \mu_k \cdot H_0}{h}. \qquad (32)$$

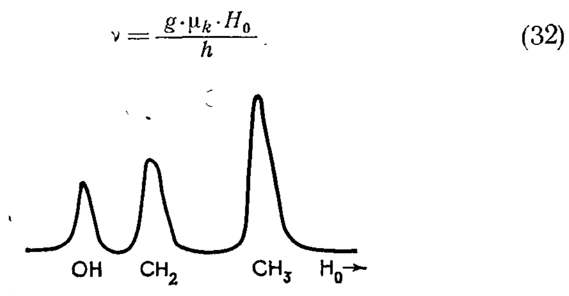


Рис. 26. Спектр протонного резонанса этанола.

Благодаря экранирующему действию электронного облака поле в области ядра несколько ослаблено и составляет

$$H_{эфф} = H_0 - \sigma H_0, \qquad (33)$$

где σ — магнитная константа экранирования. Поэтому, если в некоторых веществах ядра с одинаковой способностью к резонансу находятся в разном химическом окружении, то при постоянной частоте электромагнитного поля резонансные эффекты проявляются при различных значениях напряженности внешнего магнитного поля. Классический пример представляет собой спектр протонного резонанса этанола, в котором резонансные линии различно связанных атомов водорода находятся при разных напряженностях поля и удалены одна от другой на величины порядка 1 мЭ. В направлении от слабых к сильным полям можно обнаружить три линии с соотношением интенсивностей 1 : 2 : 3 (рис. 26). Это явление, важное для изучения структуры соединений, было названо *химическим сдвигом*.

На практике сравнивают исследуемое вещество со стандартным, которое содержит те же способные к резонансу атомные ядра, но вследствие симметричного строения характеризуется только одной резонансной линией [например, $Si(CH_3)_4$ в случае протонного резонанса]. Тогда при постоянной частоте ν высокочастотного поля с увеличением напряженности магнитного поля H_0 получают, во-первых, резонанс при напряженности поля H для исследуемого вещества и, во-вторых, резонанс в

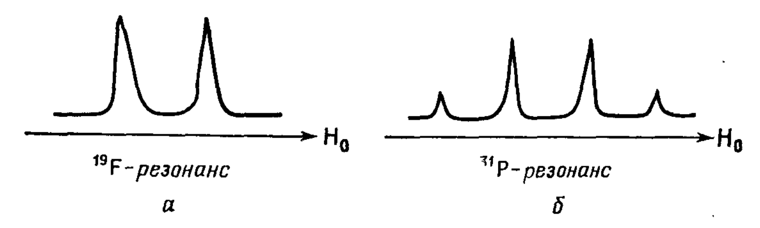


Рис. 27. Сверхтонкая структура в спектре ядерного магнитного резонанса PF_3.

поле H_s для стандартного вещества. В качестве меры химического сдвига, не зависящей от частоты H_0, используют соотношение

$$\delta = \frac{H - H_s}{H_s}, \qquad (34)$$

где δ — безразмерная величина, которая чаще всего дается в миллионных долях (млн$^{-1}$; 1 млн$^{-1}$ = 10^{-6}).

С увеличением разрешающей способности аппаратуры можно достигнуть дальнейшего расщепления резонансных линий, причем расстояние между компонентами расщепления в отличие от химических сдвигов не зависит от напряженности внешнего поля. Это явление основано на взаимодействии магнитных моментов соседних ядер, которое осуществляется через электронные пары связей; оно было названо *спин-спиновым взаимодействием.*

Вследствие различных возможностей ориентации резонансная линия ядра А под действием способного к резонансу ядра В со спином I расщепляется на мультиплет из $(2I + 1)$ компонент. При наличии n эквивалент-

ных соседних ядер со спином I число компонент расщепления равно $(2nI + 1)$. Распределение интенсивностей зависит от статического распределения отдельных спиновых состояний ядер и для ядер с $I = 1/2$ определяется рядом биномиальных коэффициентов. Рассмотрим эту сверхтонкую структуру на примере молекулы PF_3.

Резонансный сигнал ядер ^{19}F расщепляется на две линии под влиянием соседнего ядра ^{31}P с $I = 1/2$ (рис. 27, *а*). Резонансный сигнал ядер фосфора проявляется в виде квартета с соотношением интенсивностей 1 : 3 : 3 : 1 под влиянием трех эквивалентных ядер ^{19}F с $I = 1/2$ (рис. 27, *б*).

6.1.7. Дифракционные методы

Эти методы основаны на применении рентгеновского излучения, или пучка ускоренных электронов или нейтронов с массой m и скоростью v, которым можно приписать длину волны $\lambda = \frac{h}{m \cdot v}$. Когда длина волны соответствует молекулярным размерам, происходят известные явления дифракции и интерференции. Из расстояний, симметрии и интенсивности элементов дифракционной картины можно получить полезную информацию о структуре исследуемого вещества. В качестве центров рассеяния рентгеновского или электронного излучения служат электроны атомных оболочек. При этом в первом случае существенны максимумы электронной плотности, а во втором — негомогенность электростатических полей вблизи ядра. Главенствующая роль рентгеновского метода при исследовании структуры кристаллических веществ общепризнана (основы этого метода рассмотрены в разд. 6.4.1). Здесь приведены некоторые, понятные независимо от этого, аспекты исследования дифракционными методами свободных молекул. Структуру свободной молекулы можно решить совершенно однозначно, если осуществима съемка в парах или газообразном состоянии. Вследствие небольшой плотности рассеивающей среды рентгенодифракционные измерения требуют времени облучения порядка многих часов, тогда как при использовании электронного пучка достаточно нескольких секунд. Поэтому

последний из названных методов применяют предпочтительно при исследовании молекул в газообразном состоянии.

По сравнению с простой ионной решеткой выяснение структуры молекулы значительно сложнее, особенно когда она имеет низкую симметрию. Кроме определения углов рассеяния, необходимо фотометрически измерять интенсивность рассеяния. Так как из диаграммы нельзя вывести соотношения фаз рассеянных волн, то прямое определение структуры во всех ее деталях невозможно. Поэтому для различных возможных молекулярных моделей рассчитывают интенсивности рассеяния и сравнивают их с экспериментальными значениями. Структурные параметры при таком «методе проб» изменяют до тех пор, пока не приходят к хорошему совпадению рассчитанных и экспериментальных данных.

Интенсивность рассеяния зависит в первую очередь от числа электронов в оболочке и увеличивается с ростом порядкового номера элемента. Таким путем можно локализовать положения различных атомов в молекуле. Однако существенное во многих случаях положение атомов водорода, имеющих небольшое значение фактора рассеяния, часто можно определить только косвенно как место с минимальной электронной плотностью.

В некоторых случаях можно получить дальнейшую информацию путем измерения дифракции нейтронов. Дифракция происходит на ядрах атомов, и силу рассеяния определяет прежде всего спин ядра. Необходимую интенсивность потока нейтронов можно получить при помощи ядерного реактора. Чтобы длина волны рассеиваемых частиц по порядку величины соответствовала молекулярным размерам, нейтроны должны быть заторможены (например, с помощью D_2O). Измерение рассеяния нейтронов, которое обычно проводят на твердых образцах, можно осуществить при помощи «борофторидных счетчиков». При этом, используя ядерную реакцию ${}^{10}_{5}B + {}^{1}_{0}n \longrightarrow {}^{7}_{3}Li + {}^{4}_{2}He$, генерируют α-частицы, которые можно зафиксировать известными методами.

Несмотря на повышенные требования к аппаратуре, данные по дифракции нейтронов имеют большое значение. Так, этим методом удается достаточно точно доказать

положение легких элементов вблизи более тяжелых атомов. Таким путем были определены положения атомов водорода во льду и ионе HF_2^-, причем можно выяснить природу проявляющихся здесь водородных мостиков. При помощи дифракции нейтронов можно также различать атомы с близкими порядковыми номерами, так как эффективное сечение взаимодействия пучка нейтронов сильно изменяется от элемента к элементу.

6.2. Химическая связь. Молекула водорода

Теперь мы перейдем к центральной проблеме химии: что такое химическая связь? Чем обусловлено прочное сцепление атомов в молекулах? Почему определенные комбинации атомов устойчивы, а другие неустойчивы? Например, почему молекула H_2 стабильна, а структура H_3 нет (явление насыщения химических связей). Почему инертные газы не образуют друг с другом никаких двухатомных молекул? На эти вопросы можно ответить только при помощи квантовой механики. Это — важнейшие из вопросов, которые вообще должна ставить химия, поэтому надо попытаться ответить на них так, чтобы они стали понятны в общих чертах даже начинающему химику.

Мы уже упоминали, что между химической связью и причинами стабильности атома, вообще говоря, нет принципиальной разницы. «Силы», которые обусловливают прочность атома гелия (одно ядро, два электрона), аналогичны тем силам, которые действуют в молекуле H_2 (два ядра, два электрона) или в ионе H_2^+ (два ядра, один электрон). Рассмотрим явление химической связи на примере молекулы H_2, который позволит лучше всего познакомиться с особенностями разных приближений квантовомеханической теории.

6.2.1. Обменное вырождение

Несмотря на то что здесь мы рассматриваем молекулу водорода, все последующее изложение относится не только к этой частной системе, но и к любой другой двухэлектронной системе, например к атому He. Два электрона 1 и 2 характеризуются координатами и функциями

состояния, например x_1 и x_2 и ψ_m и ψ_n соответственно. Сначала мы пренебрегаем взаимодействием между частицами. Представим себе, что речь идет о нейтральных элементарных частицах (как, например, нейтроны). В этом случае общая энергия системы равна сумме энергий обоих электронов

$$E = E_1 + E_2.$$

Тогда функция состояния всей системы выражается через функции состояния отдельных частиц следующим образом:

$$\psi(1,2) = \psi_m(1) \cdot \psi_n(2).$$

Это вытекаёт из того, что вероятность осуществления двух взаимно *независимых* событий* равна произведению вероятностей отдельных событий (разд. 3.6).

Теперь мысленно обменяем местами два электрона. Очевидно, при этом полная энергия системы не изменится, а функция состояния системы, напротив, меняется. Пример: $\psi_m = \sin x$, $\psi_n = \cos x$, $x_1 = 0$, $x_2 = \pi/2$, тогда $\psi(1,2) = 0$ и $\psi(2,1) = \psi_m(2) \cdot \psi_n(1) = 1$.

Одному значению энергии E соответствуют две разные функции состояния $\psi(1,2)$ и $\psi(2,1)$. Следовательно, оба состояния являются вырожденными, и именно в этом случае говорят об *обменном вырождении*. В действительности подобный «обмен» невозможен. Принципиально нельзя различить два случая: имеет ли один электрон ψ-функцию ψ_a, а другой — ψ-функцию ψ_b, или наоборот. Электроны не обладают «индивидуальностью», которая позволила бы их различить, и поэтому мы не имеем совершенно никаких различных состояний. Следовательно, наши различные функции состояния $\psi(1,2)$ и $\psi(2,1)$ еще не есть истинные функции. Для нахождения последних мы должны воспользоваться следующей теоремой. Если одному значению энергии принадлежат различные

* Естественно, что выражение через произведение становится только приближенным, еслиеж у частицами есть взаимодействие. Несмотря иа это, его прим [illegible] тоцо при этом о «модели иезависимых частиц». [illegible]

функции состояния, например ψ_a и ψ_b, то их так называемые линейные комбинации

$$\psi = \alpha\psi_a + \beta\psi_b$$

(где α, β — произвольные постоянные) также являются решениями уравнения Шредингера. Таким образом, в качестве общего решения уравнения Шредингера для нашей системы, в которой нет электростатического взаимодействия между частицами, напрашивается следующая линейная комбинация:

$$\psi = \alpha\psi(1,2) + \beta\psi(2,1).$$

Поскольку после обмена частиц местами система в целом, вероятно, осталась точно такой же, как и до обмена, должно быть справедливо соотношение

$$[\alpha\psi(1,2) + \beta\psi(2,1)]^2 = [\alpha\psi(2,1) + \beta\psi(1,2)]^2.$$

В результате имеем: $\alpha = \pm\beta$ и простейшее решение $\alpha = 1$, $\beta = \pm 1$. Следовательно, для нашей системы существует только две функции состояния, имеющие физический смысл:

$$\psi_S = \psi(1,2) + \psi(2,1),$$

$$\psi_A = \psi(1,2) - \psi(2,1).$$

Мы получили (разд. 3.6) одну симметричную и одну антисимметричную собственную функцию.

Если рассмотреть обе полные функции состояния подробнее и, например, представить их графически для разных значений координат обеих частиц, то получается удивительная картина. Хотя мы исключили всякое взаимодействие между обеими частицами, ψ_S и ψ_A имеют весьма характерные различия. В состоянии ψ_A частицы двигаются так, как если бы они в известной степени *отталкивались* друг от друга. В нашем примере $\psi_m = \sin x$, $\psi_n = \cos x$; это можно очень легко показать. Мы имеем

$$\psi_S = \sin x_1 \cos x_2 + \sin x_2 \cos x_1,$$

$$\psi_A = \sin x_1 \cos x_2 - \sin x_2 \cos x_1.$$

Если приравнять координаты, т. е. принять, что $x_1 = x_2$, то можно видеть, что $\psi_A = 0$. Следовательно, вероят-

ность нахождения частиц в одной точечной области в состоянии ψ_A ничтожно мала, тогда как для ψ_S она сохраняет некоторое конечное значение. Естественно, напрашивается мысль, что несмотря на исключение взаимодействия между частицами, здесь действует некая «мистическая сила», которую можно назвать *обменной силой**. В природе можно найти и другой пример подобного рода, когда в системе из нескольких частиц без вмешательства какой-либо «силы» предпочтительным оказывается одно определенное состояние по сравнению с другими. Такой пример имеется в термодинамике (понятие «энтропии»). Теперь становится ясно, что при включении в рассмотрение взаимодействия частиц, т. е. электростатического притяжения или отталкивания, вырождение будет сниматься за счет различных форм движения в обоих состояниях, ψ_A и ψ_S. Оба состояния при этом приобретают разные энергии. Какое из состояний—антисимметричное или симметричное — окажется «стабилизированным», зависит от типа потенциала, в котором находятся частицы. Если он равен нулю и, следовательно, учитывается только электростатическое взаимодействие электронов друг с другом, то естественно, что ψ_A будет «стабильнее», чем ψ_S. Как было показано в разд. 3.6., в состоянии ψ_A электроны должны иметь одинаковые спины. В этом случае обменное взаимодействие коррелирует с движением электронов в том же смысле, что и кулоновское взаимодействие. Обменное взаимодействие в антисимметричном ψ_A-состоянии называют также *корреляцией Ферми*. В состоянии ψ_S, кроме кулоновского взаимодействия, нет никаких дополнительных эффектов.

6.2.2. *Учет электростатического взаимодействия*

В уравнении Шредингера для нашей системы

$$\Delta_1\psi + \Delta_2\psi + \frac{2m}{\hbar^2}(E - U)\psi = 0$$

---

* Хорошее рассмотрение понятия «обменная энергия» дано в книге *Дьюар М.*, Теория молекулярных орбиталей в органической химии, изд-во «Мир», М., 1972, стр. 88—90.— *Прим. ред.*

(где Δ_1 и Δ_2 относятся к координатам x_1, y_1, z_1 или x_2, y_2, z_2 электронов 1 и 2 соответственно) выражение для потенциальной энергии очень сложно. Ведь в U входит не только взаимодействие ядро $\longleftrightarrow$ ядро и ядро $\longleftrightarrow$ электрон, но также и взаимодействие обоих электронов друг с другом.

Точное решение этой задачи для системы из четырех частиц невозможно, поэтому пользуются приближенными методами (например, метод возмущений), которые были развиты еще при решении классической задачи многих тел в небесной механике. Предположим, что наша молекула H_2 в нулевом приближении состоит из двух невзаимодействующих H-атомов a и b, находящихся в основном состоянии (1s-состояние). Тогда полная энергия равна сумме энергий отдельных атомов водорода

$$E = E_a + E_b.$$

Теперь учтем взаимодействие обоих атомов. Оно возрастает по мере приближения одного атома к другому, поэтому параллельно во все большей степени происходит снятие вырождения двух возможных состояний ψ_S и ψ_A (как это уже объяснялось выше). Здесь не может быть проведен расчет изменения энергии при учете возмущения. Мы дадим только результат и проведем его качественное обсуждение. Состояние, которое стабилизовано по сравнению с «невозмущенным» состоянием и обладает меньшей энергией, — это в нашем случае симметричное состояние

$$\psi_S = \psi_a(1)\,\psi_b(2) + \psi_a(2)\,\psi_b(1).$$

Этот результат вытекает из законов электростатики, согласно которым должно быть стабилизовано такое состояние, в котором больше вероятность пребывания обоих электронов между ядрами. Это должно иметь место в состоянии, при котором электроны без учета взаимодействия не «отталкиваются» друг от друга, т. е. в симметричном орбитальном состоянии без корреляции Ферми.

Запишем (путем возведения в квадрат) функции вероятности нахождения электронов для обоих состояний молекулы H_2:

симметричный случай:

$$\psi_a^2(1)\psi_b^2(2)+\psi_a^2(2)\psi_b^2(1)+2\psi_a(1)\psi_b(1)\cdot\psi_a(2)\psi_b(2),$$

антисимметричный случай:

$$\psi_a^2(1)\psi_b^2(2)+\psi_a^2(2)\psi_b^2(1)-2\psi_a(1)\psi_b(1)\cdot\psi_a(2)\psi_b(2).$$

Тэперь мы действительно находим, что в состоянии ψ_S вероятность нахождения электронов в области между ядрами больше, чем в состоянии ψ_A. В этом можно убе-

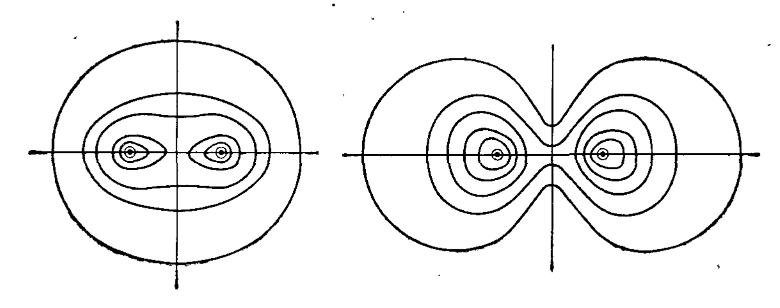


Рис. 28. Линии равной электронной плотности для симметричного и антисимметричного состояний молекулы H_2.

диться по третьему члену в приведенных выше выражениях. Этот член, который имеет положительный знак в симметричном случае, представляет состояние, при котором как электрон 1, так и электрон 2 принадлежат в известной степени обоим ядрам. На рис. 28 вероятности нахождения электронов для обоих состояний представлены графически, в форме «геодезических» линий, т. е. линий, которым соответствует одинаковая электронная плотность.

Но теперь мы должны еще выяснить, является ли в нашем случае состояние ψ_S разрешенным по принципу Паули. Так как два 1*s*-электрона имеют равные квантовые числа n, l и m, это требование выполняется тогда, когда оба электрона отличаются по своим спинам и образуют антисимметричную полную спиновую функцию σ_A.

Таким образом, снова, как этого и требует разд. 3.6., функция состояния молекулы H_2 оказывается антисимметричной:

$$\Psi_A = \psi_S \cdot \sigma_A.$$

Метод возмущений дает для собственных значений энергии ε_S и ε_A состояний ψ_S и ψ_A следующие выражения (мы приводим только результаты расчетов):

$$\varepsilon_S = 2E_0 + E_S(R); \qquad E_S(R) = \frac{C + A}{1 + S};$$

$$\varepsilon_A = 2E_0 + E_A(R); \qquad E_A(R) = \frac{C - A}{1 - S}.$$

Здесь энергии C, A и S — интегралы, зависящие от межатомного расстояния R и называемые кулоновским, обменным и интегралом перекрывания соответственно. Расчет этих интегралов часто оказывается очень трудоемким. Величины A и C отрицательны для определенной области значений R, причем $|A| > |C|$; C соответствует «классическому», а A — «неклассическому» электростатическому взаимодействию. Отсюда для состояния ψ_S молекулы H_2 получается полная энергия, абсолютная величина которой больше, чем энергия $2E_0$ двух изолированных атомов ($E_0 \approx$ —315 ккал/моль — энергия основного состояния атома водорода). Следовательно, связанное состояние стабилизовано по сравнению с «разделенными» атомами. Разница энергий между ψ_S и ψ_A зависит от значения обменного интеграла A. На рис. 29 графически представлены функции $E_A(R)$, $E_S(R)$ и $C(R)$. В состоянии ψ_A атомы только отталкиваются, однако для ψ_S-состояния получается кривая потенциальной энергии, которая довольно хорошо соответствует экспериментально найденной. Используя эту кривую, можно определить как равновесное расстояние между атомами, так и энергию их связи.

Энергия связи E_S намного меньше величины $2E_0$. Для молекулы водорода $2E_0$ = —631,6 ккал/моль, а E_S = —108,0 ккал/моль. Для молекул большего размера E_S соответственно еще меньше. Например, в случае H_2O энергия обеих связей O—H составляет приблизительно 0,4% общей энергии, которая необходима для

того, чтобы все элементарные частицы молекулы удалить друг от друга на бесконечно большое расстояние.

Начиная с первых основополагающих расчетов молекулы H_2, выполненных Гайтлером и Лондоном (1927), приближенные методы все более совершенствуются, так что в настоящее время экспериментальные и теоретические значения согласуются уже достаточно хорошо (см. также часть II, гл. 5).

Следует еще раз указать на то, что причиной энергетической предпочтительности многоэлектронных пространственных функций с определенной симметрией (симметричных или антисимметричных) является геометрия ядерного потенциала. В двухъядерной системе H_2 это была симметричная пространственная функция. Теперь остановимся на одноцентровой системе и рассмотрим электроны с различными пространственными функциями, но с одинаковой энергией, например p- или d-электроны определенного атома. Здесь энергетически предпочтительны антисимметричные пространственные функции, поскольку при такой геометрии потенциала электроны «стремятся» удалиться по возможности дальше друг от друга. Это составляет основу правила Гунда (см. разд. 5.5). Так как ψ антисимметрична (см. рис. 14), σ на основании принципа Паули должна быть симметрична, и тогда спины располагаются параллельно (см. также разд. 3.6).

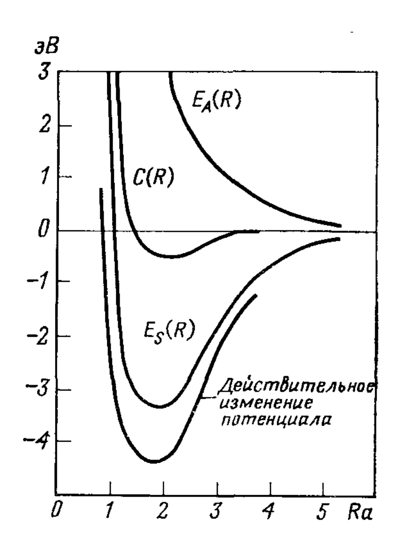


Рис. 29. Теоретическое и экспериментальное изменение потенциала для молекулы H_2 (Ra — расстояние в единицах боровского радиуса $\frac{1}{a}$).

6.2.3. Связь при помощи электронных пар

Приближенный метод, с которым мы здесь познакомились, является только одним из многих возможных. Другие методы рассмотрены в следующем разделе. Описанный нами выше метод и его результаты вполне соответствуют обычному представлению о «межатомной», или «ковалентной», связи, которую можно иллюстрировать такими символами:

H : H или H—H,

где черточка обозначает пару электронов. Как будет показано в разд. 6.3., при помощи этого метода можно хорошо объяснить также понятие «валентность» и явление насыщения химической связи.

Суммируем кратко еще раз, как можно понять причины химической связи в молекуле H_2.

1. На основании свойства неразличимости электронов, присущего их природе, электронам задаются определенные *возможные* состояния, характеризующиеся *пространственными функциями*. Например, для двух невзаимодействующих электронов возможны симметричное и антисимметричное состояния. В антисимметричном состоянии форма движения характеризуется тем, что электроны отталкиваются друг от друга (корреляция Ферми).

2. В действительности (т. е. при электростатическом взаимодействии между частицами в молекуле) эти возможные формы движения имеют различные энергии. В случае молекулы H_2 электростатическое взаимодействие при определенном расстоянии между атомами носит такой характер, что стабильным состоянием молекулы является симметричное состояние.

3. Это стабильное состояние молекулы должно быть также *разрешенным* по принципу Паули, следовательно функция состояния системы, которая включает также и спин, должна быть антисимметричной.

Отметим, что какие-либо «обменивающиеся электроны», «резонансы», «спиновое насыщение» и другие фикции не имеют никакого отношения к химической связи. Итак, мы видим, что силы, с которыми мы сталкиваемся

при рассмотрении химической связи, являются электростатическими по природе и хорошо знакомы нам в этом качестве. Однако устойчивость и состояние движения в химической системе нельзя объяснить *только* этими силами, так как возможности их проявления обусловлены требованиями симметрии, которые можно объяснить только квантовомеханически*.

6.2.4. Молекулярные состояния (метод МО)

В рассмотренном выше методе «валентных связей», или «валентных схем», мы исходили из двух «готовых» атомов, которые взаимодействуют друг с другом, что в конце концов приводит к возникновению устойчивой связи через электронную пару. Теперь мы обратимся к другому пути, который тесно соприкасается с тем методом, который был описан при построении периодической системы при помощи одноэлектронной модели. Мы будем исходить не из готовых атомов, а из готового ядерного остова (например, из двух ядер атомов H) и затем выясним, в каких возможных состояниях может находиться *один* электрон в потенциальном поле двухъядерного остова. Затем эти возможные *молекулярные состояния (молекулярные орбитали)* мы постепенно заполняем электронами и в правильной энергетической последовательности и с учетом принципа Паули строим систему возможных двухатомных молекул, подобно тому как мы строили периодическую систему. Исходной моделью здесь служит молекулярный ион H_2^+, который играет такую же роль, как и атом H при построении атомных состояний. Этот метод также можно модифицировать, чтобы можно было рассматривать движение каждого электрона в среднем эффективном потенциальном поле всех других частиц.

---

* Последнее утверждение автора несколько неточно. Наличие минимума энергии для любой химической частицы связано только с электрическими взаимодействиями входящих в ее состав заряженных частиц. Для разных случаев могут встречаться количественные или качественные особенности, но «природа» химической связи всегда одинакова, а именно электрические взаимодействия заряженных частиц — ядер и электронов.— *Прим. ред.*

Какова функция состояния электрона в поле двух ядер? Предположим, что ψ_A — функция состояния электрона в поле ядра А и ψ_B — функция состояния электрона в поле ядра В. Выберем в качестве функции состояния Ψ в нулевом приближении линейную комбинацию $\psi_A \pm \psi_B$ (здесь мы также не останавливаемся на нормировке). При учете взаимодействия состояние с положительным знаком будет более устойчивым, так как

$$\Psi^2 = \psi_A^2 + \psi_B^2 \pm 2\psi_A\psi_B.$$

В этом случае величина $\psi_A\psi_B$ также имеет тем большее значение, чем больше вероятность нахождения электрона между ядрами, и указанное состояние становится предпочтительным, исходя из электростатических представлений. Этот вывод подтверждается приближенным решением «одноэлектронного» уравнения Шредингера

$$\Delta\Psi + \frac{2m}{h^2}\left(E - \frac{e^2}{R} + \frac{e^2}{r_A} + \frac{e^2}{r_B}\right)\Psi = 0,$$

где R — расстояние между ядрами, r_A — расстояние электрон — ядро А и r_B — расстояние электрон — ядро В. Оно дает молекулярные параметры, хорошо совпадающие с экспериментальными. Теперь рассмотрим связывающее состояние молекулы H_2 со вторым электроном. Из тех же оснований, что и в методе Гайтлера — Лондона, ему соответствует произведение одноэлектронных функций $[\psi_A(1) + \psi_B(1)]$ и $[\psi_A(2) + \psi_B(2)]$:

$$\Psi = [\psi_A(1) + \psi_B(1)][\psi_A(2) + \psi_B(2)] =$$
$$= \psi_A(1)\psi_B(2) + \psi_A(2)\psi_B(1) + \psi_A(1)\psi_A(2) + \psi_B(1)\psi_B(2).$$

Мы видим, что Ψ снова симметрична, и поэтому спиновая функция системы должна быть антисимметричной. Посмотрим, в чем заключается отличие функций МО от функций ГЛ (функции Гайтлера — Лондона). Член $\psi_A(1)\psi_A(2)$ дает информацию о вероятности того, что оба электрона удерживаются у ядра А, а член $\psi_B(1)\psi_B(2)$, наоборот, связан с вероятностью удерживания обоих электронов у ядра В. В рамках приближенного расчета оба члена символизируют ионные состояния:

$$[H_A:]^- H_B^+ \quad \text{и} \quad H_A^+[H_B:]^-.$$

Эти состояния совершенно не встречались нам при рассмотрении методом ГЛ. Отметим, что при рассмотрении молекулы H_2 в методе МО наилучшее соответствие с экспериментальной энергией связи получают тогда, когда «ионные члены» вводят в функцию МО со значительно меньшим «весом»:

$$\Psi = \psi_A(1)\psi_B(2) + \psi_A(2)\psi_B(1) + \\ + 0{,}2[\psi_A(1)\psi_A(2) + \psi_B(1)\psi_B(2)].$$

На рис. 30 представлены связывающие и разрыхляющие молекулярные орбитали, которые получены путем

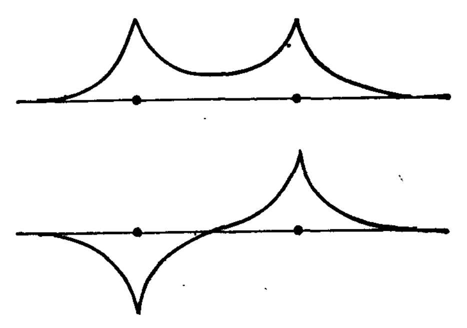


Рис. 30. Связывающая и разрыхляющая линейные комбинации для 1*s*-состояний.

линейной комбинации 1*s*-атомных орбиталей (линейная комбинация атомных орбиталей — ЛКАО). Теперь легко понять, почему молекула He_2 неустойчива по сравнению с молекулой H_2. Последняя обладает только двумя связывающими электронами, тогда как первая, кроме этого, содержит еще два разрыхляющих электрона. Позже мы познакомимся с молекулярными орбиталями двухатомных молекул, построенных из последующих элементов периодической системы.

6.3. Молекулы с преимущественно ковалентными связями

Чтобы убедиться в эффективности рассматриваемых квантовохимических методов, перейдем к более сложным молекулам и молекулам с особыми свойствами. При этом

следует всегда помнить, что многие свойства веществ вообще невозможно понять без квантовой механики (например, валентные углы, магнетизм O_2).

Сначала мы воспользуемся методом образования связи при помощи электронных пар (метод «валентных связей или схем» — ВС) и в заключение познакомимся с некоторыми применениями метода МО в неорганической химии.

6.3.1. Валентность, валентный угол, гибридизация

Попытаемся построить молекулу H_3 из молекулы H_2 путем присоединения к последней атома Н. В H_2 спины антипараллельны, в атоме водорода спин направлен произвольно:

$$\begin{array}{ccc} \mathrm{H} & \!\!-\!\! \mathrm{H} & \mathrm{H} \\ \mathrm{A} & \mathrm{B} & \mathrm{C} \\ \uparrow & \downarrow & \uparrow \\ 1 & 2 & 3 \end{array}$$

Что происходит при обмене электронов $2 \longleftrightarrow 3$? Получаем:

$$\begin{array}{ccc} \mathrm{H} & \!\!-\!\! \mathrm{H} & \mathrm{H} \\ \uparrow & \uparrow & \downarrow \end{array}$$

Однако, как мы видели, этому состоянию H_2 соответствует антисимметричная функция ψ_A, следовательно, осуществляется нестабильное состояние отталкивания. Спин-симметричному обмену электронов $1 \longleftrightarrow 3$ также соответствует антисимметричная пространственная функция состояния

$$\psi_A(1)\,\psi_C(3) - \psi_A(3)\,\psi_C(1).$$

Результатом этого также является отталкивание*. Мы видим, что молекула H_3 нестабильна и что в H_2 химическая связь уже «насыщена». Водород обладает связностью (*валентностью*), равной 1. Аналогично можно показать, что молекулы HeH и He_2 также неустойчивы,

---

* Это заключение допустимо только при относительно больших расстояниях.

поскольку в атоме He в основном $1s^2$-состоянии спины уже антипараллельны. Такие же рассуждения можно провести для всех других инертных газов, которые обладают *нулевой валентностью*. Только недавно удалось показать, что все же существуют соединения инертных газов, природа связи в которых еще обсуждается.

Понятие валентности можно недвусмысленно определить только для преимущественно ковалентных, или *гомеополярных*, соединений*. В табл. 8 приведены валентности первых 10 элементов периодической системы.

Таблица 8

Валентность элементов первого и второго периодов

	H	He	Li	Be	B	C	N	O	F	Ne
S	1/2	0	1/2	0	1/2	1	3/2	1	1/2	0
Валентность в основном состоянии	1	0	1	0	1	2	3	2	1	0
Простейшее соединение с водородом	H_2	—	LiH	(BeH_2)	BH_3	CH_4	NH_3	OH_2	FH	—

Чтобы указать валентность элемента, недостаточно исходить только из основного состояния атома. Это видно на примере атома углерода, который обладает двумя некомпенсированными по спинам $2p$-электронами. Энергия, необходимая для возбуждения одного атома углерода при электронном переходе $2s \longrightarrow 2p$, довольно велика и составляет 161,5 ккал/моль. Однако эта энергия восстанавливается при образовании связей с водородом теперь уже из четырех некомпенсированных по спинам валентных электронов. Расчет показывает, что при образовании молекулы метана CH_4 мы даже получаем дополнительно 24,5 ккал/моль. Следовательно, фактическое

* Ясное и однозначное понятие об эквиваленте, а следовательно, и о валентности (исходя из соотношения эквивалентного и атомного весов) было выведено для металлов в солеобразных соединениях (электролитах) на основании закона Фарадея. При этом четко обнаруживался факт переменной валентности.— *Прим. ред.*

валентное состояние атома углерода представляет собой sp^3-состояние. Эти соображения, однако, неприменимы к случаям, связанным с переходом электрона в состояние с бо́льшим главным квантовым числом, когда необходима значительно бо́льшая энергия. Именно поэтому атом N не может образовать 5 ковалентных связей, а атом O — 4 ковалентных связей. Но существует, например, ион

$$\left[\begin{array}{c} \mathrm{H} \\ | \\ \mathrm{H—N—H} \\ | \\ \mathrm{H} \end{array}\right]^+$$

в котором азот имеет на один электрон меньше и несет положительный заряд; при этом реализуется такое же валентное состояние, как и в метане.

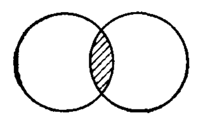


Рис. 31. Связь *s* — *s*.

Из исследования молекулы H_2 мы уже знаем такое свойство связи, что максимальная плотность электрического заряда должна достигаться на оси, связывающей ядра. При этом «электронные облака» перекрываются максимально. На рис. 31 показана связь *s*—*s*. Вследствие сферической симметрии *s*-состояния все пространственные направления равноправны по отношению к оси, проходящей через связь *s*—*s*. Однако это перестает быть справедливым, когда один атом в *p*-состоянии вступает во взаимодействие с *s*-электронами двух других атомов. Рис. 32 демонстрирует построенные таким образом связи в молекуле H_2O. Мы видим, что образующийся валентный угол должен составлять 90°, чтобы перекрывание было максимальным. На рис. 33 поясняется пирамидальная структура молекулы NH_3. Экспериментально найденные углы, как правило, несколько больше, что можно объяснить как взаимным отталкиванием не связанных друг с другом непосредственно атомов, так и частичной гибридизацией атомных функций O или N (табл. 9).

Таким образом, при определении валентных углов недостаточно исходить только из функций состояния атомов в основных состояниях. В качестве примера

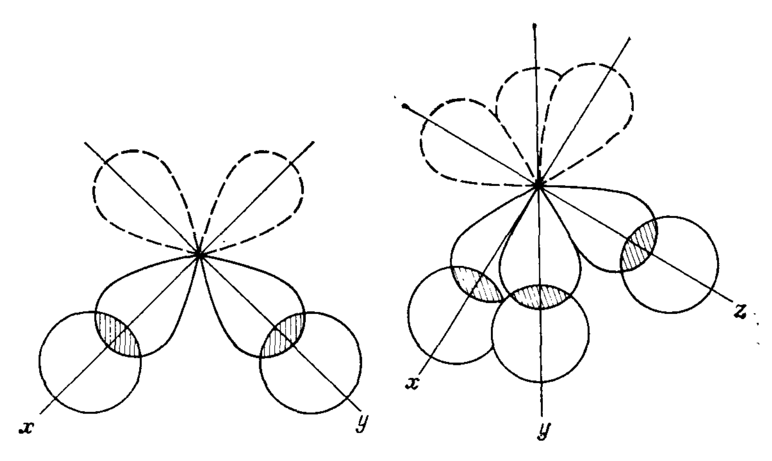


Рис. 32. Две связи $s - p$. Рис. 33. Три связи $s - p$.

снова может служить атом углерода. На основании его валентного состояния в молекуле CH_4 должны были бы существовать три $p - s$- и одна $s - s$-связи. Однако эксперименты показывают, что четыре связи С—Н пол-

Таблица 9

Валентные углы

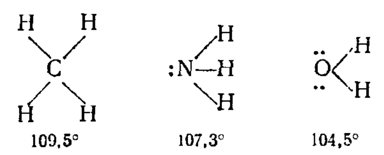
Молекула	Связи, образующие валентный угол	Экспериментальное значение
H_2O	H—O—H	105°
Cl_2O	Cl—O—Cl	116°
F_2O	F—O—F	100°
SCl_2	Cl—S—Cl	102°
H_2S	H—S—H	92°20′
NH_3	H—N—H	108°
PF_3	F—P—F	104°
PCl_3	Cl—P—Cl	101°
PBr_3	Br—P—Br	100°
PI_3	I—P—I	98°
$AsCl_3$	Cl—As—Cl	103°
$SbCl_3$	Cl—Sb—Cl	104°

ностью эквивалентны. Здесь следует сказать, что хорошие функции состояния, с которыми можно получить большие энергии связи, не являются чистыми *p*- и *s*-функциями, а представляют собой определенные их линейные комбинации или гибридные функции. В CH_4 существуют четыре полностью эквивалентные гибридные функции, которые направлены к вершинам углов тетраэдра (табл. 10)*.

Оказывается, что в некоторых случаях и для двухатомных молекул следует предполагать гибридизацию. Так, например, в HCl нет простой связи 1*s*—3*p*, и связывание происходит с участием 3*s*-электронов атомов хлора.

Большое значение имеет возможность формирования одним и тем же атомом функций, соответствующих различным гибридным состояниям. Это особенно важно потому, что позволяет понять возникновение кратных связей.

В последнее время часто получает «права гражданства» простая на первый взгляд модель, которая пытается объяснить форму молекул и валентные углы без привлечения одноэлектронных орбиталей определенной симметрии. Это так называемая модель отталкивающихся электронных пар. Однако обычные методы интерпретации и выводы этой модели, основанные на принципе Паули, могут внести большую путаницу, поэтому здесь она не будет разбираться. Следует только указать, что тенденция к уменьшению валентных углов в ряду



* Следует подчеркнуть, что гибридизованные орбитали можно применять только для рассмотрения «коллективных» свойств, т. е. зависящих от *полной* энергии и *полного* электронного распределения. Для трактовки экспериментальных результатов, связанных с одноэлектронными свойствами, т. е. зависящими от энергии отдельных орбиталей, необходимо использовать «истинные» МО. Это относится ко всем теориям в химии, которые описывают молекулу как систему локализованных связей. Удачным применением концепции гибридизации будет являться описание геометрии молекул.— *Прим. ред.*

Таблица 10

Гибридные функции атома углерода

1. sp^3-*Гибридизация* (*тетраэдрическая*)

$$\sigma_1 = \frac{1}{2}(s + p_x + p_y + p_z)$$

$$\sigma_2 = \frac{1}{2}(s + p_x - p_y - p_z)$$

$$\sigma_3 = \frac{1}{2}(s - p_x + p_y - p_z)$$

$$\sigma_4 = \frac{1}{2}(s - p_x + p_y + p_z)$$

2. sp^2-*Гибридизация* (*тригональная*)

p_z

$$\sigma_1 = \frac{1}{\sqrt{3}}s + \sqrt{\frac{2}{3}}p_x$$

$$\sigma_2 = \frac{1}{\sqrt{3}}s - \frac{1}{\sqrt{6}}p_x + \frac{1}{\sqrt{2}}p_y$$

$$\sigma_3 = \frac{1}{\sqrt{3}}s - \frac{1}{\sqrt{6}}p_x - \frac{1}{\sqrt{2}}p_y$$

3. sp-*Гибридизация* (*линейная*)

p_y

p_z

$$\sigma_1 = \frac{1}{\sqrt{2}}(s + p_x)$$

$$\sigma_2 = \frac{1}{\sqrt{2}}(s - p_x)$$

действительно соответствует увеличению числа свободных электронных пар, которые оказывают «отталкивающее» влияние, сжимающее в известной мере углы связей. Это можно подтвердить расчетом в рамках квантовохимических моделей.

6.3.2. Кратные связи

В табл. 10 для атома углерода приведены наряду с «тетраэдрической» гибридизацией и другие гибридные линейные комбинации. Рассмотрим сначала случай три-

гональной функции. Она воспроизводит соотношение связей в радикале $CH_3\cdot$. Направления осей трех σ-функций лежат в плоскости *xy* и образуют друг с другом угол в 120° (рис. 34). Тригональное расположение связей реализуется также и у атомов углерода в этилене (рис. 35). Здесь мы имеем, во-первых, нормальную связь между двумя σ-функциями. Одновременно происходит формирование связи $p_z—p_z$ с двукратной возможностью пере-

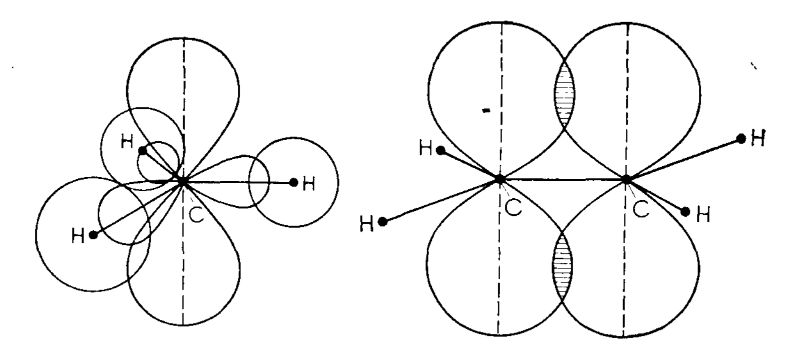


Рис. 34. Электронная структура радикала $CH_3\cdot$.

Рис. 35. Электронная структура этилена.

крывания, выше и ниже оси связи С—С. Эта связь уже не имеет симметрии вращения (цилиндрической симметрии) относительно оси С—С. Такие связи называют π-связями в противоположность рассмотренным ранее σ-связям, которые имеют цилиндрическую симметрию относительно оси связи. В этилене мы впервые сталкиваемся с двойной связью. Двойные связи всегда состоят из одной σ- и одной π-связи. Перекрывание при π-связывании меньше, чем при σ-связывании, поэтому π-связи слабее. Следовательно, двойная связь не является вдвое более прочной, чем простая связь*.

---

* σ, π-Описание двойной связи не является единственно возможным. Например, можно представить себе этилен составленным из тетраэдрических атомов, причем sp^3-гибридные орбитали двух атомов перекрываются под некоторым углом выше и ниже плоскости молекулы.— *Прим. ред.*

Из табл. 10 мы извлекаем еще одну, третью возможность для связывания атомов углерода. Как показывает рис. 36, возможно формирование двух π-связей между двумя атомами углерода, т. е. образование тройной связи.

Атомы четвертого и последующих периодов образуют также связи, в которых участвуют *d*-состояния. Тогда

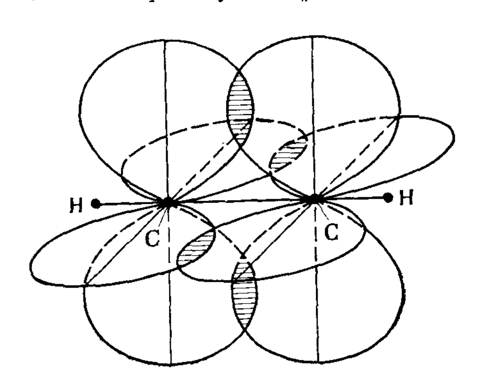


Рис. 36. Электронная структура ацетилена.

получают плоско-квадратное или октаэдрическое расположение связей, с которыми мы еще познакомимся при рассмотрении комплексных соединений.

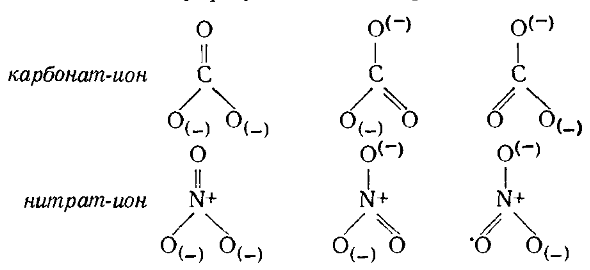
6.3.3. Мезомерия

До сих пор мы видели, что азот может формировать максимум четыре связи с атомами, при этом он несет единичный положительный заряд. Отсюда следует валентное sp^3-состояние, аналогичное углероду. Можно рассмотреть также другие типы гибридизации и возможность образования двойных связей. Поэтому при представлении, например, нитросоединений с помощью электронных пар в расчет принимают две формулы

$$R{-}N^{+}\langle^{O^-}_{O} \qquad R{-}N^{+}\langle^{O}_{O^-}$$

где R — одновалентный остаток молекулы,

Обе *валентные структуры (схемы)* полностью эквивалентны. Поэтому двойная связь — так же, как и отрицательный заряд — не может быть локализована в молекуле. Об этом свидетельствуют и физические свойства этих соединений. Следовательно, их нельзя представить правильно при помощи только *одной* валентной структуры. Однако необходимо сразу же исключить предположение о том, что молекула определенным образом «колеблется» между обеими граничными структурами, т. е. осуществляется «резонанс». Однажды химики уже вступили на путь этих ложных представлений, поскольку энергия связи таких *мезомерных* молекул больше, чем величины, рассчитанные на основании валентных структур. Эту разницу энергии назвали *резонансной энергией*. Здесь мы категорически отказываемся от этого дезориентирующего термина и применяем лучшее обозначение *особой составляющей энергии* (по Хюккелю), или *энергии делокализации*. Ниже показаны другие изомерные молекулы в подобных формульных изображениях:



Явление мезомерии — это не что иное, как отражение приближенного характера метода ВС, ибо валентные структуры, полученные с его помощью и изображаемые посредством черточек валентности, следует рассматривать только как приближение к действительному состоянию молекулы. Игнорирование этого само собой разумеющегося обстоятельства уже приводило к большой путанице (например, к бессмысленному вопросу о реальности мезомерии). Однако с учетом этого факта валентные схемы могут дать полезную информацию о химических и физических свойствах молекул. Если для молекулы можно написать несколько валентных схем, говорят, что связь

делокализована. В рамках теории МО, которая не включает никаких локализованных связей, образованных из электронных пар, а следовательно, и валентных структур, недоразумения подобного рода не появляются. Ниже мы объясним это более подробно.

6.3.4. Применение метода МО

Трактовку кратных связей в теории МО лучше всего рассмотреть на примере двухатомных молекул, таких, как N_2, O_2 и др. Для этого мы должны познакомиться с энергетической последовательностью молекулярных орбиталей. При составлении линейных комбинаций в этом случае не надо учитывать $1s$-состояния из-за незначительной степени их перекрывания. У более тяжелых атомов с большим зарядом ядра ближняя к ядру область электронной оболочки сжимается, так что при нормальных расстояниях между ядрами они «перекрываются» только незначительно. Поэтому здесь наиболее низко лежащие по энергии линейные комбинации — симметричная связывающая и антисимметричная разрыхляющая комбинации из двух $2s$-орбиталей; мы обозначим их $2s\sigma_g$ и $2s\sigma_u^*$ соответственно (индексы «g» и «u» происходят от немецких терминов «gerade» — четный и «ungerade» — нечетный; звездочка символизирует разрыхляющую МО)*. Из $2p$-орбиталей можно построить две относительно сильно перекрывающиеся линейные комбинации, если ось x атомной p-орбитали совпадает с линией, соединяющей ядра. Итак, в шкале энергий следующей идет молекулярная орбиталь $2p\sigma_g$, тогда как сильно разрыхляющая молекулярная орбиталь $2p\sigma_u^*$ следует только после разрыхляющих МО, построенных из комбинаций атомных орбиталей $2p_y$ и $2p_z$, поскольку при их линейной комбинации перекрывание меньше. Образующиеся МО уже

* Функция называется четной, если при операции инверсии относительно центра симметрии она не изменяется, и нечетной, если ее знак меняется на обратный. В качестве центра инверсии логично выбрать центр молекулы. Поэтому индексом «g» обозначается симметричная, а индексом «u»— антисимметричная функция. — *Прим. ред.*

не имеют вращательной симметрии относительно линии, соединяющей ядра (цилиндрической симметрии); их обозначают $2p\pi_u$ и $2p\pi_g^*$ соответственно. Легко видеть, что,

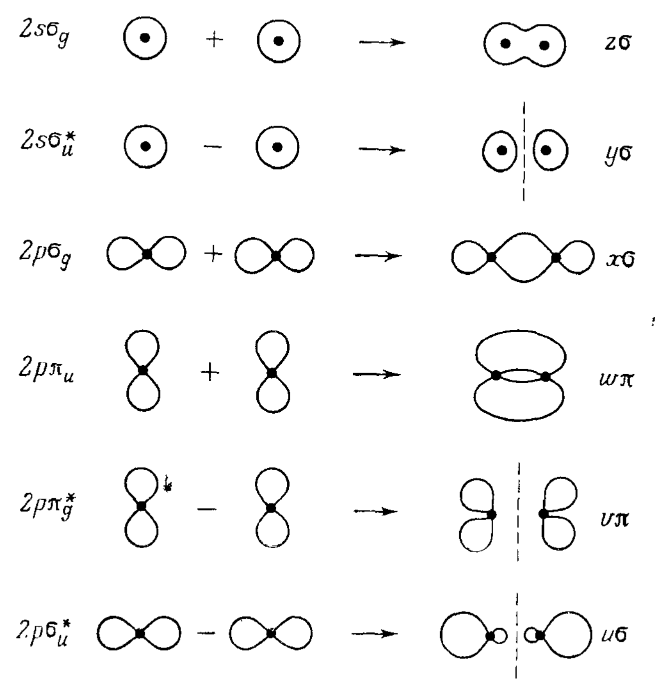


Рис. 37. Линейные комбинации атомных состояиий (справа приведен еще один принятый способ обозначений).

исходя из пространственных соображений, здесь можно построить два геометрически эквивалентных типа перекрывания, которые, естественно, обладают равной энергией и, следовательно, являются вырожденными. Таким образом, получается следующая энергетическая последовательность МО (рис. 37):

$$2s\sigma_g,\ 2s\sigma_u^*,\ 2p\sigma_g,\ 2p\pi_u \text{ (дважды вырожденное)},$$

$$2p\pi_g^* \text{ (дважды вырожденное)},\ 2p\sigma_u^*.$$

Теперь заселяем каждую из этих орбиталей двумя электронами и получаем для молекул C_2, NO, N_2, CO, O_2 и F_2 следующее распределение электронов по орбиталям:

Молекула	Распределение	Число связей
C_2	$(2s\sigma)^2(2s\sigma^*)^2(2p\sigma)^2(2p\pi)^2$	2
NO	$(2s\sigma)^2(2s\sigma^*)^2(2p\sigma)^2(2p\pi)^4(2p\pi^*)$	2,5
N_2, CO	$(2s\sigma)^2(2s\sigma^*)^2(2p\sigma)^2(2p\pi)^4$	3
O_2	$(2s\sigma)^2(2s\sigma^*)^2(2p\sigma)^2(2p\pi)^4(2p\pi^*)^2$	2
F_2	$(2s\sigma)^2(2s\sigma^*)^2(2p\sigma)^2(2p\pi)^4(2p\pi^*)^4$	1

Вполне приемлемое число связей в этих молекулах можно получить следующим путем: вычитаем из числа электронов на связывающих орбиталях число электронов на разрыхляющих орбиталях и делим на 2. Полученные таким образом числа связей указаны выше на схеме. Здесь *валентность* выступает как понятие, определяемое совершенно иначе, чем в методе ВС. Пример молекулы NO показывает также, что в теории МО получисленные валентности свободно появляются сами по себе, без привлечения «резонанса» различных валентных структур.

Подробное рассмотрение рис. 38, на котором представлено заселение МО молекулы O_2, показывает, что два электрона на молекулярной орбитали $2p\pi_g^*$, согласно правилу Гунда, распределены таким образом, что их спины параллельны. Это является причиной парамагнетизма кислорода (магнитные свойства рассмотрены в разд. 6.5.3), который на основании других теорий химической связи очень трудно объяснить. Аналогично из распределения электронов по МО вытекает парамагнетизм окиси азота. Естественно, что в случае молекул, состоящих из разных атомов, атомные функции входят в линейные комбинации с различным весом. Коэффициенты c_1 и c_2 линейной комбинации

$$\Psi = c_1\psi_1 + c_2\psi_2$$

определяются приближенными методами (вариационный метод). «Правильными» считаются такие коэффициенты, применение которых при решении уравнения Шредингера приводит к минимальной энергии молекулы. (Здесь, как и вообще в соответствующих физических системах, наиболее стабильно состояние с низшей энергией.) Как

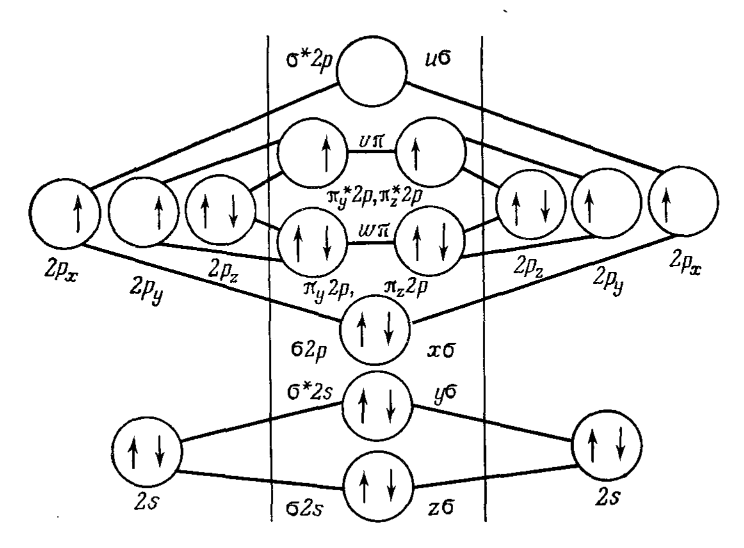


Рис. 38. Схема МО для молекулы O_2.

можно видеть по функции вероятности Ψ^2, наличие разных коэффициентов свидетельствует о том, что вероятность нахождения электрона у одного ядра больше, чем у другого. Это дает возможность перехода к ионным соединениям, которые в известном смысле можно представлять как граничный случай ковалентных соединений.

В качестве следующего примера еще раз кратко обсудим в рамках метода МО молекулу CH_4, к которой мы уже применяли метод ВС и получили путем гибридизации валентную структуру. Мы можем скомбинировать четыре 1*s*-атомных состояния ψ_1, ψ_2, ψ_3, ψ_4 четырех атомов водорода тем способом, который показан в табл. 11.

Таблица 11

Линейные комбинации функций водорода в метане

Комбинации волновых функций	Симметрия функций атома углерода
$\psi_1 + \psi_2 + \psi_3 + \psi_4$	s
$\psi_1 + \psi_2 - \psi_3 - \psi_4$	p_x
$\psi_1 - \psi_2 + \psi_3 - \psi_4$	p_y
$\psi_1 - \psi_2 - \psi_3 + \psi_4$	p_z

Если атомы водорода расположены тетраэдрически, наши четыре комбинации (рис. 39) имеют симметрию, одинаковую с четырьмя атомными орбиталями s, p_x, p_y и p_z цент-

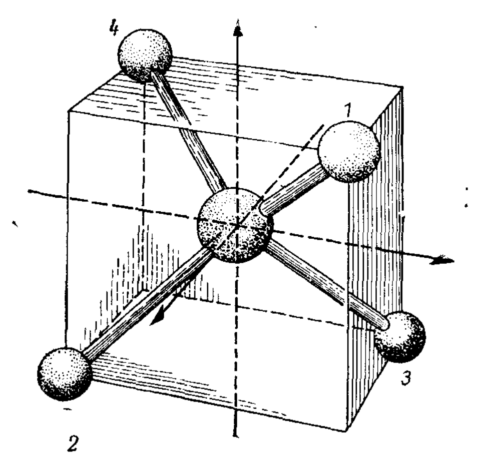


Рис. 39. К рассмотрению молекулы CH_4 методом МО (пространственное изображение).

рального атома углерода. При линейной комбинации этих четырех С-функций с четырьмя Н-комбинациями получается особенно хорошее перекрывание. Можно показать, что все другие расположения атомов водорода и все другие комбинации их атомных функций дают значительно худшее перекрывание. Следовательно, тетраэдрическая структура CH_4 следует также из рассмотрения методом

МО. На этом примере мы совершенно отчетливо видим, что молекулярные функции в методе МО больше не имеют непосредственного отношения к атомным связям. Они представляют собой функции, которые относятся к молекуле в целом* (об эквивалентных орбиталях см. часть II, разд. 6.4.4).

6.3.5. Полярные молекулы, дипольные моменты

При рассмотрении методом МО двухатомных молекул в связи с переходом к ионным соединениям мы уже указывали, что вероятность нахождения электронов может быть у одного ядра больше, чем у другого, в зависимости от величины коэффициентов c_1 и c_2. Это приводит к несимметричному распределению заряда в молекуле и возникновению *дипольного момента.* (Последний определяется как произведение расстояния между центрами «тяжести» двух зарядов на заряд $\mu = e \cdot l$.) Однако при измерении дипольных моментов необходимо обратить внимание на разграничение между постоянным и индуцированным дипольными моментами. Сначала мы рассмотрим индуцированную поляризацию. При внесении атома или молекулы с симметричным распределением заряда в электрическое поле E электроны и ядра подвергаются действию противоположных сил. Центры тяжести зарядов отодвигаются друг от друга, и возникает диполь $\mu_i = \alpha \cdot E$.

Коэффициент пропорциональности α называют поляризуемостью. Она характеризует размер и «подвижность» электронной оболочки и измеряется через ослабление приложенного электрического поля, мерой которого служит диэлектрическая проницаемость (ДП) ε. Величина ε и средний момент $\bar{\mu}$ всех диполей связаны соотношением Клаузиуса — Мосотти

$$P = \frac{\varepsilon - 1}{\varepsilon + 2} \cdot V = \frac{4\pi}{3} N_L \cdot \frac{\bar{\mu}}{E},$$

* Хорошее рассмотрение этой проблемы дано в книге *Дьюар М.*, Теория молекулярных орбиталей в органической химии, изд-во «Мир», М., 1972, стр. 178—193.— *Прим. ред.*

где V — молярный объем и P — молярная поляризация. Если существуют только индуцированные диполи, получаем

$$P = \frac{4\pi}{3} N_L \alpha.$$

При облучении светом вещества вследствие поляризации происходит преломление света. Величину ε и показатель преломления n связывает соотношение Максвелла (для граничного случая бесконечно больших длин волн)

$$\varepsilon = n^2.$$

Величину, соответствующую P, называют молекулярной рефракцией R

$$R = \frac{n^2 - 1}{n^2 + 2} V = \frac{4\pi}{3} N_L \alpha.$$

Таким образом, путем измерения показателя преломления можно охарактеризовать поляризуемость электронной оболочки.

Индуцированная поляризация существует в любом случае. Однако для постоянных диполей необходимо принимать во внимание, что связанная с ними макроскопическая поляризация имеет температурную зависимость, так как ориентация диполей по электрическому полю нарушается тепловым движением. Средний момент всех постоянных диполей определяется соотношением

$$\bar{\mu}_p = \frac{\mu_p^3}{3kT} E.$$

Если мы подставим это выражение в уравнение Клаузиуса — Мосотти, получим формулу Дебая

$$P = \frac{\varepsilon - 1}{\varepsilon + 2} V = \frac{4\pi}{3} N_L \left(\alpha + \frac{\mu_p^2}{3kT}\right).$$

Таким образом, молярная поляризация веществ с постоянными диполями состоит из температурно-зависимой и температурно-независимой составляющих.

При использовании переменного поля высокой частоты в качестве поляризующего постоянные диполи молекул могут не успевать ориентироваться по нему вследст-

вие их инерции, и в явлении молекулярной рефракции они не играют никакой роли, так как световые волны создают именно переменное поле высокой частоты. Однако при частотах, по порядку величины более низких, чем 10^9 Гц (≈10—100 см, т. е. область дециметровых волн), «пробуждается» ориентационная поляризация. Такое «пробуждение» зависит еще от внутреннего трения среды и, например, для твердых тел вообще не наблюдается. Дипольные моменты газообразных молекул можно определить непосредственно при помощи соотношения Дебая. Для этого измеряют температурную зависимость ДП и графически или численно определяют α и μ. При измерении дипольных моментов растворенных молекул (общая поляризация раствора аддитивно состоит из поляризаций компонентов) действуют следующим образом: индуцированную поляризацию определяют рефрактометрически, а ориентационную — рассчитывают как разность между общей поляризацией P и молекулярной рефракцией R. В качестве единицы для дипольного момента используют дебай (1D = 10^{-18} эл.-ст. ед. СГС). Один из современных методов измерения дипольных моментов основан на анализе влияния электрического поля на микроволновые спектры.

Таблица 12

Электрические дипольные моменты и ионный характер галогеноводородов

Молекула	$[r_0]$, Å	$[er_0]$, D	$[\mu]$, D	$\left[\frac{\mu}{er_0}\right]$
HF	0,92	4,42	1,98	0,45
HCl	1,28	6.07	1,03	0,17
HBr	1.43	6.82	0,79	0,12
HI	1,62	7,74	0,38	0,05

В табл. 12 представлены наблюдаемые дипольные моменты галогеноводородов. Кроме того, приведены вычисленные дипольные моменты $[er_0]$. Отношение $\mu_{эксп}/\mu_{ион}$ можно рассматривать как меру перехода ковалентной связи в ионную. Тогда, например, связь в HF

оказывается ионной на 45%, в HCl — на 17%, в HBr — на 12% и в HI — только на 5% (табл. 12); эти данные, безусловно, могут служить доказательством реальности мезомерных состояний.

В последующих главах мы увидим, что эти данные довольно хорошо соответствуют другим корреляциям. При нахождении дипольных моментов многоатомных молекул при таких сравнительных расчетах необходимо учитывать валентные углы. В молекуле H_2O с межъядерными расстояниями O—H, равными 1,01 Å, и валентным углом 104° центр тяжести атомов водорода отстоит от ядра кислорода на $1{,}01 \cdot \cos 52° = 0{,}62$ Å. Следовательно, вычисленное теоретически значение дипольного момента для чисто ионной связи составляет $2 \cdot 4{,}80 \cdot 0{,}62 = 5{,}95$D; измеренное значение равно 1,84D.

6.3.6. Электроотрицательность, ионный характер связи

Полинг предложил еще один очень полезный метод, который позволяет до некоторой степени количественно выразить полярность связей между атомами независимо от приближенных квантовохимических методов, которые не всегда достаточно понятны. Полярную связь можно представить в виде простой мезомерной системы из трех валентных структур A — B, [A :⁻] [B⁺], [A⁺] [B :⁻]; причем всегда имеет значение только одна из двух ионных валентных структур. По Полингу, энергию преимущественно ковалентной связи A—B можно достаточно хорошо оценить как среднее арифметическое или среднее геометрическое из наблюдаемых энергий связей A—A и B—B. Отклонение от такого среднего значения можно рассматривать как меру вклада ионной валентной структуры; при этом всегда имеет место стабилизация, т. е. понижение энергии связи, когда в ней принимает участие ионная валентная структура. Если теплоты образования A—A и B—B не сильно различаются, применяют среднее арифметическое, в противном случае используют среднее геометрическое. Полинг эмпирически обнаружил,

Таблица 13

Электроотрицательность по Полингу

													H			
													2,1			
Li	Be	B											C	N	O	F
1,0	1,5	2,0											2,5	3,0	3,5	4,0
Na	Mg	Al											Si	P	S	Cl
0,9	1,2	1,5											1,8	2,1	2,5	3,0
K	Ca	Sc	Ti	V	Cr	Mn	Fe	Co	Ni	Cu	Zn	Ga	Ge	As	Se	Br
0,8	1,0	1,3	1,5	1,6	1,6	1,5	1,8	1,8	1,8	1,9	1,6	1,6	1,8	2,0	2,4	2,8
Rb	Sr	Y	Zr	Nb	Mo	Te	Ru	Rh	Pd	Ag	Cd	In	Sn	Sb	Te	I
0,8	1,0	1,3	1,4	1,6	1,8	1,9	2,2	2,2	2,2	1,9	1,7	1,7	1,8	1,9	2,1	2,5
Cs	Ba	La—Lu	Hf	Ta	W	Re	Os	Ir	Pt	Au	Hg	Tl	Pb	Bi	Po	At
0,7	0,9	1,1—1,2	1,3	1,5	1,7	1,9	2,2	2,2	2,2	2,4	1,9	1,8	1,8	1,9	2,0	2,2
Fr	Ra	Ac	Th	Pa	U	Np										
0,7	0,9	1,1	1,3	1,5	1,7	1,3										

Примечание. Приведенные в таблице значения относятся к обычным степеням окисления. Для некоторых элементов в зависимости от степени окисления наблюдаются другие значения электроотрицательности; например: Fe^{2+} 1,8; Fe^{3+} 1,9; Cu^{1+} 1,9; Cu^{2+} 2,0; Sn^{2+} 1,8; Sn^{4+} 1,9. О других элементах см. *Gordy W., Thomas W. J. O.*, J. chem. Physics, **24**, **439** (1956).

что дефицит энергии (напомним, что мы сознательно не употребляем термин «резонансная энергия»)

$$\Delta_{AB} = W_{A-B} - {}^1/_2\,(W_{A-A} + W_{B-B})$$

можно выразить через квадрат разности двух значений величины x, характеризующей атомы А и В и называемой *электроотрицательностью*

$$\Delta_{AB} = 23\,(x_A - x_B)^2.$$

Если одному элементу произвольно приписать определенную электроотрицательность (2,5 для С), можно получить электроотрицательности других элементов, которые приведены в табл. 13 и представлены графически

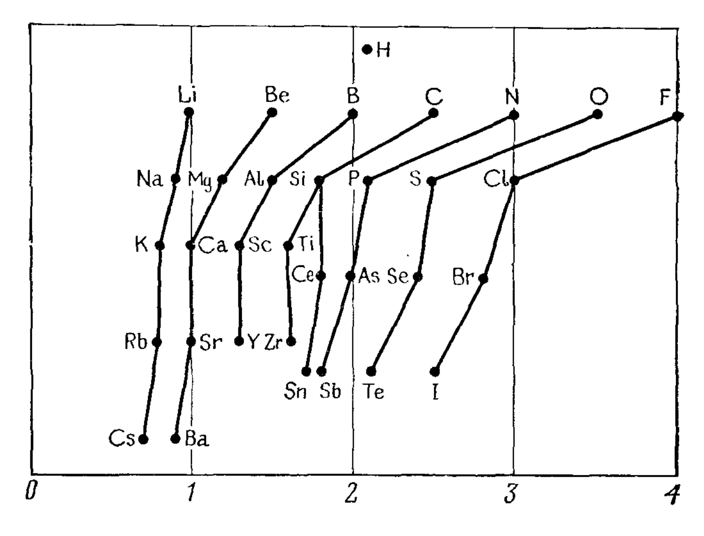


Рис. 40. Периодичность электроотрицательностей.

на рис. 40. Чем объясняется разная электроотрицательность элементов, изменение которой носит явно выраженный периодический характер (рис. 40)? Рассмотрим второй период: от Li к F при переходе к каждому следующему элементу x повышается на 0,5—очевидно, это связано с усилением электростатического притяжения $2s$- или $2p$-валентных электронов по мере увеличения заряда ядра.

При переходе F ⟶ (Ne) ⟶ Na притяжение скачкообразно падает, так как здесь валентными являются удаленные от ядра 3*s*- или 3*p*-электроны. Таким образом, электроотрицательность изменяется по такому же периодическому закону, как и энергия ионизации. По Малликену, мерой притяжения валентного электрона в нейтральном атоме и, следовательно, мерой электроотрицательности может служить среднее из значений энергии ионизации *I* (энергии, необходимой для реакции $X \longrightarrow X^+ + e^-$) и сродства к электрону *E* (энергия, выделяющаяся при реакции $X + e^- \longrightarrow X^-$) (табл. 14). Приближенные кван-

Таблица 14

Сравнение электроотрицательности *x* со средними значениями энергии ионизации и сродства к электрону (25 °C) (по Полингу)

Элемент	Энергия ионизации, ккал/г-атом	Сродство к электрону, ккал/г-атом	$\frac{\text{Сумма}}{125}$	*x*
F	403,3	83,5	3,90	4,0
Cl	300,3	87,3	3,10	3,0
Br	274,6	82,0	2,85	2,8
I	242,2	75,7	2,54	2,5
H	315,0	17,8	2,66	2,1
Li	125,8	0	1,01	1,0
Na	120,0	0	0,96	0,9
K	101,6	0	0,81	0,8
Rb	97,8	0	0,78	0,8
Cs	91,3	0	0,73	0,7

товохимические методы показывают, что полная энергия связи может быть представлена примерно как сумма энергии отталкивания между положительно заряженными остовами атомов E_1, энергии притяжения между атомными остовами и обоими валентными электронами E_2 и энергии отталкивания E_3 между обоими валентными электронами. Вклады E_2 и E_3 можно объединить в общий, всегда связывающий терм *C*. Тогда для энергии образова-

ния некоторой связи W можно записать следующие соотношения:

$$W_{AA}=\frac{Z_A^2}{r_{AA}}+C_{AA},$$

$$W_{BB}=\frac{Z_B^2}{r_{BB}}+C_{BB},$$

$$W_{AB}=\frac{Z_A Z_B}{r_{AB}}+C_{AB}$$

(Z — эффективный заряд остова). Мы предполагаем (это можно приближенно проверить экспериментально), что справедливы соотношения

$$C_{AB}={}^1/_2\,(C_{AA}+C_{BB}) \quad \text{и} \quad r_{AB}=(r_{AA}\cdot r_{BB})^{1/2}.$$

Тогда получаем следующее выражение:

$$\Delta_{AB}=W_{AB}-{}^1/_2\,(W_{AA}+W_{BB})=-{}^1/_2\left(\frac{Z_A}{r_{AA}^{1/2}}-\frac{Z_B}{r_{BB}^{1/2}}\right)^2,$$

которое имеет точно такую же форму, как уравнение Полинга, связывающее дефицит энергии с электроотрицательностью.

Далее, Полинг вывел уравнение зависимости так называемого ионного характера связи от величины $x_A - x_B$

$$\text{ионный характер связи}=1-e^{-0,25\,(x_A-x_B)^2}.$$

Таблица 15

Разность электроотрицательностей и ионный характер простых связей

$x_A - x_B$	Ионный характер, %	$x_A - x_B$	Ионный характер, %
0,2	1	1,8	55
0,4	4	2,0	63
0,6	9	2,2	70
0,8	15	2,4	76
1,0	22	2,6	82
1,2	30	2,8	86
1,4	39	3,0	89
1,6	47	3,2	92

В табл. 15 и на рис. 41 эти соотношения представлены численно и графически. Кроме того, на рис. 41 нанесены для некоторых соединений «ионные составляющие» связи, рассчитанные из дипольных моментов. Как мы уже упоминали, получается вполне приемлемое качественное

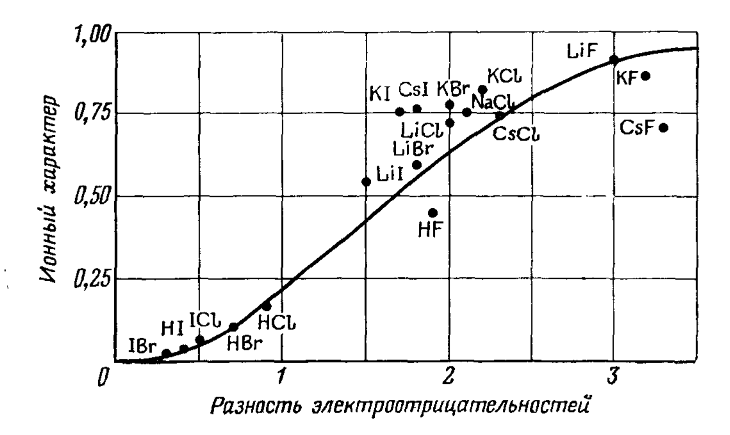


Рис. 41. Взаимосвязь между ионным характером связи и разностью электроотрицательности атомов.

соответствие*. Понятие электроотрицательности, введенное Полингом, хотя и зависит от разных молекулярных параметров (гибридизация, заряд и др.), все же может служить полезным путеводителем в мире явлений химической связи**.

6.3.7. Атомные и молекулярные решетки, межмолекулярные силы

При изучении систем с ковалентными связями мы сталкиваемся с веществами, которые очень тесно приближаются к описанному вначале «идеальному» граничному

---

* По количественному соответствию см. работу: *Preuss B.*, Angew. Chemie, 77, 666 (1956).

** *Спиридонов В. П., Татевский В. М.*, Ж. Физ. Химии, 37, 994, 1236, 1583, 1973, 2174 (1963).— *Прим. ред.*

состоянию материи. Например, газ, состоящий из молекул H_2, при низком давлении и высокой температуре ведет себя как идеальный. Другое граничное состояние осуществляется в *атомной решетке*, которая образует алмаз (а также и другие соединения, например, SiC). В алмазе четыре sp^3-гибридизованные валентности каждого атома углерода насыщаются только атомами углерода; последние образуют правильную структуру решетки, в которой каждый атом углерода тетраэдрически окружен четырьмя другими атомами углерода. Следовательно, здесь уже нельзя пользоваться понятием молекулы, но в крайнем случае можно сказать, что кристалл алмаза представляет собой «гигантскую молекулу». Очень прочные межатомные связи придают веществам с атомной решеткой высокую твердость и экстремально низкую летучесть.

Промежуточную область между правильно построенными атомными решетками и нормальными ковалентными молекулами (с молекулярным весом, меньшим $\sim 10^2$—10^3) заполняют неорганические «макромолекулы», в которых в основном атомы связаны (часто в виде цепи) ковалентными связями (например, «неорганический каучук» $PNCl_2$ и некоторые конденсированные фосфаты).

Большинство веществ с преимущественно ковалентными связями существует в агрегатном состоянии, промежуточном между обоими граничными случаями — H_2 и алмаза. Не совсем строго можно провести следующее разделение: почти идеальные газы (например, N_2, CH_4) — реальные газы (например, CO_2) — жидкие вещества (например, Br_2, H_2O) — молекулярные решетки (например, I_2, лед). В этой последовательности увеличиваются межмолекулярные силы, которые в конце концов вызывают образование молекулярных, или в данном случае слоистых решеток (см. разд. 6.4.4).

Силы притяжения, которые проявляются между молекулами с насыщенными валентностями, могут быть самые разнообразные, и природа их выяснена далеко не полностью. Проще всего понять электростатическое диполь-дипольное притяжение, которое возникает между полярными молекулами и действует по закону взаимодействия двух диполей (это справедливо для двух дипо-

лей μ_1 и μ_2, расположенных на одной прямой на расстоянии r)

$$k = \frac{6\mu_1\mu_2}{r^4}.$$

Следовательно, эта сила ослабевает значительно быстрее, чем в случае двух точечных зарядов. Менее простыми для понимания являются так называемые *дисперсионные силы* между молекулами, квантовомеханическую теорию которых (Лондон) мы не можем здесь излагать. Энергия этого взаимодействия, по Лондону, пропорциональна величине $1/r^6$. Межмолекулярные силы часто объединяют под общим названием *вандерваальсовых сил*. Именно они обусловливают формирование *молекулярных соединений*, энергия разложения которых не превышает 5 ккал/моль (для сравнения — энергии разрыва *главных валентностей* по порядку величины лежат около 100 ккал/моль). Именем физика Ван-дер-Ваальса названо уравнение состояния, которое приближенно описывает поведение реальных газов:

$$\left(p + \frac{a}{V^2}\right)(V - b) = RT;$$

оно отличается от уравнения идеальных газов

$$p \cdot V = RT$$

поправочными членами a/V^2 и b. Поправку a/V^2 следует приписать вандерваальсову притяжению между молекулами. Это притяжение действует как «внутреннее давление» (которое необходимо добавить к внешнему давлению) и тем сильнее, чем меньше объем V и, следовательно, чем меньше расстояние между молекулами. Объемная поправка b учитывает тот факт, что молекулы не являются точками, как постулирует кинетическая теория, а заполняют определенный объем v. Теория показывает, что справедливо соотношение $b \approx 4v$. Вандерваальсовы силы играют большую роль во многих свойствах жидкостей и твердых тел (адсорбция, хемосорбция, образование мицелл и коллоидов).

Особый случай межмолекулярных взаимодействий, который имеет большое значение для химии, представ-

ляют мостиковые водородные связи (энергия разрыва, как правило, от 5 до 10 ккал/моль). Прежде всего, они существуют в соединениях с ОН-группами и обусловлены тем, что один протон (так же, как и электрон) может принадлежать двум (здесь по возможности объемным) атомным оболочкам и в результате этого достигается вы-

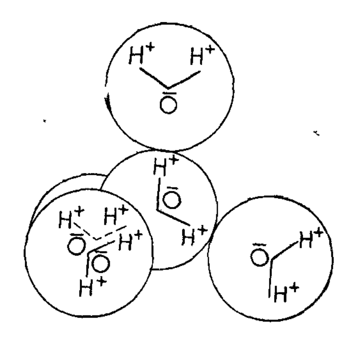


Рис. 42. Тетрамерная структура воды.

игрыш в энергии. Так, например, две молекулы уксусной кислоты ассоциируются следующим образом:

$$CH_3-C\begin{matrix}\nearrow O\cdots H-O \searrow \\ \searrow O-H\cdots O \nearrow\end{matrix}C-CH_3$$

Подобные ассоциаты образуют также HF, спирты и прежде всего вода. В последнем случае благодаря образованию водородных мостиков возникает характерная структура (рис. 42).

6.4. Ионы в кристаллических структурах

В химической практике, особенно в аналитических работах, очень часто сталкиваются с ионными соединениями. Разумеется, в редчайших случаях существуют и свободные ионы.

Можно различить два важных случая.

1. Правильное расположение анионов и катионов в кристаллической решетке, которое в основном определяется геометрическими факторами («идеальный» ион-

ный кристалл): химическая связь как чисто электростатическое явление.

2. Окружение ионов *лигандами* (ионами, полярными молекулами и т. п.) в изолированном *координационном полиэдре*, причем при известных условиях связь с лигандами может принимать частично или даже преимущественно ковалентный характер. С такими координационными системами мы будем сталкиваться при изучении комплексных ионов и комплексных соединений, а также во всех случаях, когда ионы находятся в растворенной форме (*сольватированные* ионы), особенно в водных растворах (в аналитической практике).

В этой главе мы рассмотрим в основном первый случай, включая переходные формы к кристаллическим структурам, в которых координационный полиэдр выступает как более или менее изолированная составная часть решетки. Мы встретимся также с переходами к уже рассмотренным атомным и молекулярным решеткам. Второй случай составляет предмет разд. 6.5, а также — при обсуждении ионов в растворе — общей физической химии электролитов, термодинамика и кинетика которых рассмотрены в курсах электрохимии.

6.4.1. Применение рентгеновских лучей для исследования структуры

Прежде всего следует объяснить экспериментальные основы изучения структуры кристаллических решеток. В гл. 1 мы познакомились с одним из типов решетки — «плотнейшей упаковкой шаров» (она встретится нам еще при рассмотрении связей в металлах, разд. 6.6). Для характеристики решеток важно следующее: вследствие периодичности в строении кристаллических решеток для каждой из них существует некоторая наименьшая составная часть, *элементарная ячейка*, из которой можно мысленно построить всю решетку, наращивая ее регулярно во всех направлениях. На рис. 43 в качестве простейшего примера показана элементарная ячейка кубического кристалла $NaCl$. Такая структура получается как бы вкладыванием друг в друга двух кубических гранецен-

трированных решеток, которые построены из ионов Na^+ и Cl^-.

Введем прямоугольную систему координат с осями, параллельными плоскостям кристаллической решетки, так что каждую плоскость можно охарактеризовать указанием отрезков, отсекаемых на осях координат соответствующими гранями. Но при этом используют не сами длины отрезков на осях, а обратные величины, которые выражают в наименьших целых числах. Эти числа

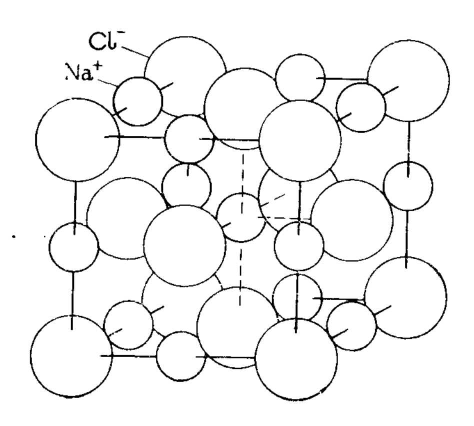


Рис. 43. Элементарная ячейка NaCl.

называют *индексами Миллера*. Так, например, грань (123)* отсекает отрезки на осях в 1, $^1/_2$ и $^1/_3$ соответственно. Грань (100) — это грань кристалла, параллельная плоскости *yz* и смещенная в направлении *x* на *величину постоянной решетки*, тогда как грань (110) проходит через вершины переднего правого и заднего левого углов куба (рис. 43) и параллельна оси *z*.

При анализе кристаллической структуры используют то обстоятельство, что рентгеновские лучи (с длиной волны λ), проходящие через кристалл, отражаются от внутренних двумерных решеток кристалла, состоящих

* Читается: «один, два, три».

из атомов или ионов, под углом α всегда, когда выполняется соотношение (Брэгг)

$$2d \sin\alpha = n \cdot \lambda \quad (n = 1,2,3...),$$

где d — расстояние между плоскостями, от которых происходит отражение (рис. 44). Существуют методы, в которых применяют монохроматическое рентгеновское из-

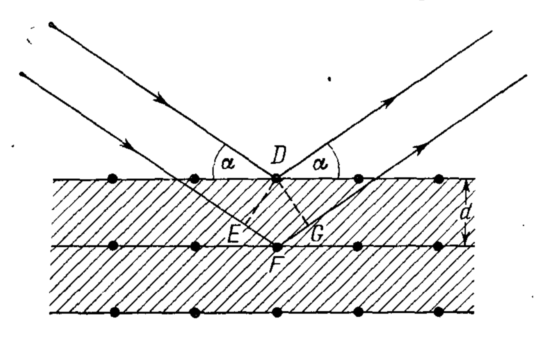


Рис. 44. К выводу уравнения $2d\sin\alpha = n \cdot \lambda$.

лучение, тогда как другие методы используют непрерывное рентгеновское излучение. Первая дифракционная картина монокристалла (с использованием непрерывного излучения) получена М. фон Лауэ. Отражения на лауэграмме принадлежат к различным двухмерным решеткам и различным длинам волн, поэтому их интерпретация достаточно трудоемка. Однако можно сразу определить симметрию кристалла на основании направления падающих лучей (например, на рис. 45 — симметрия третьего порядка). Определение индексов плоскостей кристалла удается только тогда, когда сделано несколько снимков с направлениями падения луча, параллельными разным осям кристалла, и определено абсолютное значение расстояния между двухмерными решетками при помощи снимка в монохроматическом пучке. Очень полезный метод разработан Дебаем и Шеррером. Он предполагает использование монохроматического излучения, но не требует монокристалла; измерения можно проводить также и с поликристаллическими порошками. Принцип метода показан на рис. 46. Так как микрокристаллы в образце

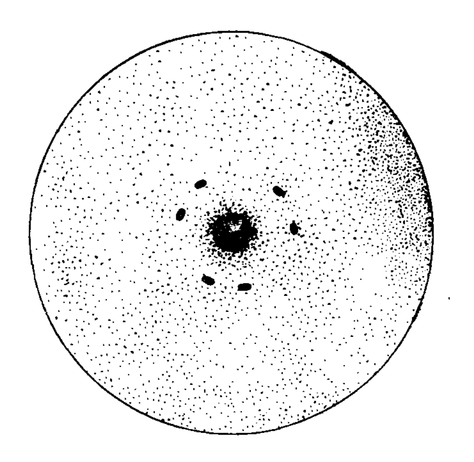


Рис. 45. Лауэграмма кристалла с симметрией третьего порядка.

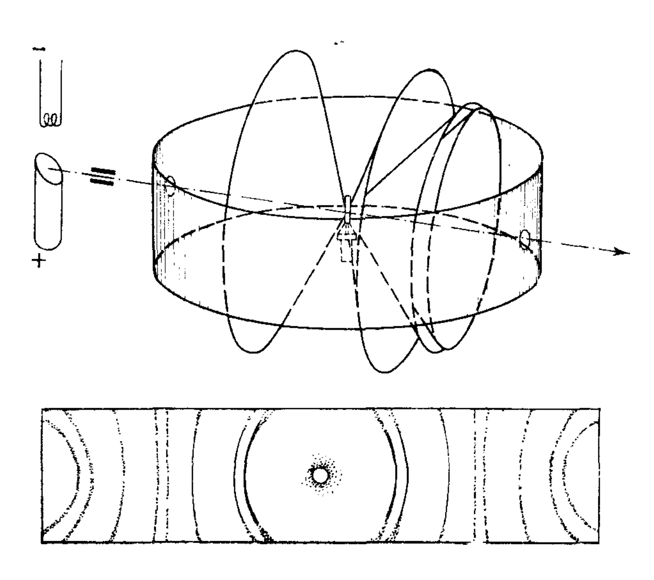


Рис. 46. Метод Дебая — Шеррера.

имеют всевозможные ориентации, на пленке находят многочисленные узкие линии отражения, из которых можно рассчитывать угол рассеяния α и, следовательно, расстояние между плоскостями кристаллической решетки. На современных методах рентгеноструктурного анализа мы не будем останавливаться*.

Дальнейшую, очень важную информацию о свойствах связей в кристаллах можно получить из так называемого фурье-анализа рассеивания рентгеновских лучей электронами в кристаллической решетке, причем для этого необходимо иметь снимок монокристалла. Электронная плотность в кристалле распределена также периодически, поэтому получают диаграмму электронной плотности, в которой места с одинаковой электронной плотностью представлены линиями, подобно тому как на географических картах места одинаковой высоты изображаются горизонталями. Такие диаграммы, полученные по разработанному Бриллем, Гриммом и Петерсом методу, показаны на рис. 61 (разд. 6.6.5).

Для съемки монокристалла в монохроматическом рентгеновском излучении особенно важен метод вращающегося кристалла (Зееман). Однозначное отождествление брэгговых отражений кристалла соответствующим двухмерным решеткам облегчается, когда возможна регистрация угла поворота отражения путем синхронного вращения кристалла и движения пленки (рентгеногониометр).

Еще в 1929 г. Брэгг показал, что в отражениях коэффициенты Фурье C_{hkl} трехмерного ряда Фурье представляют электронную плотность для объема

$$\rho = \frac{1}{v} \sum_{h,k,l} C_{hkl} \sin\left[2\pi\left(hx + ky + lz\right) + \Phi_{hkl}\right].$$

Значения C_{hkl} можно определить путем измерения интенсивности отражения. Для нахождения распределения электронной плотности необходимо еще и знание фа-

* Для более глубокой информации рекомендуем читателю следующее: Kleber W., Einführung in die Kristallographie, 11 Aufe. VEB Verlag Technick, Berlin, 1971 [см. также Успехи стереохимии, Госхимиздат, М., 1961, стр. 53; *Китайгородский А. И.*, Органическая кристаллография, изд-во АН СССР, М., 1955.— *Прим. ред.*].

зовой постоянной Φ_{hkl}, которую нельзя прямо измерить*. Здесь большое значение приобретает «методика тяжелых атомов»: в первой итерационной процедуре рассчитывают (x, y, z) с приближенной фазой, соответствующей структуре, которая содержит только сильно рассеивающие тяжелые атомы (например, Br). В этом приближении в большинстве случаев появляются дополнительные максимумы, которые можно идентифицировать как соответствующие легким атомам. Далее получают фазовую постоянную второго порядка, с которой снова проводят расчет ρ и т. д. В настоящее время можно определить распределение электронной плотности даже в очень сложных молекулах, хотя это требует громоздких вычислений**.

Наряду с рентгенографическими методами следует упомянуть также и дифракцию электронов и нейтронов. Однако электронографически можно исследовать только тонкие слои кристаллов, так как электроны значительно сильнее, чем рентгеновские лучи, поглощаются веществом. При помощи нейтронов можно изучать относительно толстые слои металлов. Нейтроны рассеиваются ядрами, причем рассеяние зависит не от заряда, а прежде всего от спина ядра, поэтому различные изотопы одного и того же элемента рассеивают нейтроны совершенно различно. Ядра H и D рассеивают нейтроны только немного слабее, чем тяжелые элементы. Это дает возможность определять положения атомов водорода в кристаллах, чего не удается сделать при помощи рентгеновского излучения.

6.4.2. Энергия кристаллической решетки

Теперь мы исследуем энергетические характеристики ионной связи. Энергия взаимодействия катиона и аниона (заряд Z, расстояние r) составляет

$$E = \frac{-Z^2e^2}{r}$$

* Это обстоятельство является обычно главным затруднением при проведении структурного анализа любым дифракционным методом.— *Прим. ред.*

** Обзор современного состояния проблемы см. *Гамильтон У. К.*, Усп. хим., **41** (2), 566 (1972).— *Прим. ред.*

и зависит от r так, как это показано на рис. 47 (кривая 2). При постепенном уменьшении r в конце концов возникает необходимость учета сил отталкивания, которые обусловлены взаимопроникновением электронных оболочек. Отталкивание очень быстро возрастает и приблизительно определяется соотношением

$$\frac{a}{r^n}, \quad \text{где} \quad n \gg 1$$

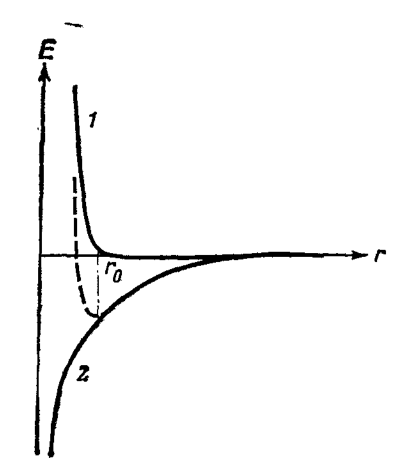


Рис. 47. Энергия взаимодействия катиона и аниона.

(рис. 47, кривая 1). Пунктирная кривая на рис. 47 представляет полную энергию

$$E = \frac{-Z^2e^2}{r} + \frac{a}{r^n}.$$

Равновесное расстояние r_0 получают, приравнивая нулю производную от E по r:

$$r_0 = \left(\frac{na}{Z^2e^2}\right)^{\frac{1}{n-1}}.$$

Отсюда мы получаем постоянную a

$$a = Z^2e^2\,\frac{r_0^{n-1}}{n}.$$

Следовательно, на равновесном расстоянии энергия взаимодействия составляет

$$E = \frac{-Z^2e^2}{r_0}\left(1 - \frac{1}{n}\right),$$

где обычно $n \geqslant 9$. Если принять приближенно $n = \infty$, кривая *1* на рис. 47 будет резко подниматься вертикально вверх. Значит, ионы ведут себя как жесткие шары и расстояние между ними не может быть меньше суммы их радиусов. В действительности можно экспериментально показать, что ионы в различных соединениях обладают постоянными радиусами. В табл. 16 приведены радиусы некоторых ионов.

Таблица 16

Ионные радиусы, Å

H^- 1,54		Li^+ 0,68	Be^{2+} 0,30	
O^{2-} 1,45	F^- 1,33	Na^+ 0,98	Mg^{2+} 0,65	Al^{3+} 0,45
S^{2-} 1,90	Cl^- 1,81	K^+ 1,33	Ca^{2+} 0,94	Sc^{3+} 0,68
Se^{2-} 2,02	Br^- 1,96	Rb^+ 1,48	Sr^{2+} 1,10	Y^{3+} 0,90
Te^{2-} 2,22	I^- 2,19	Cs^+ 1,67	Ba^{2+} 1,29	La^{3+} 1,04

Энергию связи в ионном кристалле можно получить как сумму энергий взаимодействия всех ионных пар (при $n = \infty$):

$$E_0 = \sum_{i>j}\sum \frac{Z_i Z_j e^2}{r_{ij}},$$

где Z_i — заряд i-го иона, Z_j — заряд j-го иона и r_{ij} — расстояние между i-м и j-м ионами в кристалле. Величи-

на r_{ij} пропорциональна расстоянию r_0 между двумя соседними ионами (r_{ij} одинаково изменяется всегда, когда кристалл переводят путем наращивания в геометрически подобный ему кристалл), т. е. $r_{ij} = C_{ij} \cdot r_0$. Сумма

$$E_0 = \frac{e^2}{r_0} \sum_{i>j}\sum \frac{Z_i Z_j}{C_{ij}} = \frac{e^2}{r_0} \Phi$$

с неизбежностью пропорциональна квадрату наименьшего из встречающихся зарядов Z, а также числу Лошмидта N_L (при наличии 1 моля «кристалла» — $6{,}023 \cdot 10^{23}$ молекул). Следовательно, справедливо соотношение

$$\Phi = -AN_L Z^2.$$

Коэффициент пропорциональности A зависит от типа кристаллической решетки и известен как число Маделунга. Его определение — непростая математическая задача. В табл. 17 показаны числа Маделунга для важ-

Таблица 17

Чнсла Маделунга

Тип решетки	A_{R_0}	Тип решетки	A_{R_0}
Хлорид натрня, M^+X^-	1,74756	Рутил, $M^{2+}X_2^-$	4,816
Хлорид цезия, M^+X^-	1,76267	Анатаз, $M^{2+}X_2^-$	4,800
Сфалерит, $M^{2+}X^{2-}$	1,63806	CdI_2,$M^{2+}X_2^-$	4,71
Вюртцит, $M^{2+}X^{2-}$	1,64132	Кварц, $M^{4+}X_2^{2-}$	4,4394
Флуорит, $M^{2+}X_2^-$	5,03878	Корунд, $M_2^{3+}X_3^{2-}$	25,0312
Куприт, $M_2^+X_2^-$	4,11552		

ных типов решеток стехиометрического состава AB, AB_2 и A_2B_3. При использовании чисел Маделунга энергия решетки имеет вид

$$-E = AN_L Z^2 \frac{e^2}{r_0}.$$

Борн показал, как вычисленную теоретически энергию решетки связать с экспериментальными данными. На рис. 48 показан так называемый *цикл Борна*. С одной стороны, 1 моль кристаллов NaCl можно построить так,

как мы это делали выше, как соединение 1 моля ионов Cl^- и 1 моля ионов Na^+, что приводит к освобождению энергии решетки. С другой стороны, можно мысленно превратить свободные ионы в 1 моль нейтральных атомов с затратой энергии на сродство к электрону EA и освобождением энергии ионизации I. Затем можно превратить атомы Na в металлический Na с освобождением энергии сублимации L, а атомы Cl — в $^1/_2$ моля газообразного

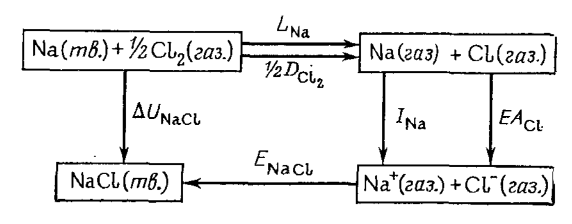


Рис. 48. Цикл Борна — Хабера.

Cl_2 с освобождением половины энергии диссоциации $D/2$. Из металла и Cl_2 можно построить 1 моль твердого NaCl с выделением теплоты, равной теплоте образования ΔU. На основании закона сохранения энергии имеем

$$E - \Delta U - L - {}^1/_2 D - I + EA = 0.$$

Таблица 18

Энергия решеток некоторых кристаллических галогенидов щелочных металлов, ккал/моль

Соединение	Экспериментальное значение	Теоретическое значение
NaCl	183	182
NaBr	170	171
NaI	159	158
KCl	165	162
KBr	154	155
KI	144	144
RbCl	161	155
RbBr	151	148
RbI	141	138

В табл. 18 сопоставлены теоретические значения энергий решеток некоторых кристаллических галогенидов щелочных металлов с найденными экспериментально по циклу Борна. Энергия решетки, рассчитанная таким образом, относится к всесторонне связанной структурной единице: она указывает количество энергии, которое освобождается при встраивании 1 моля структурных единиц *внутрь* кристалла. В действительности рост кристалла из раствора, расплава или из паровой фазы происходит все-таки путем наращивания на поверхности. Поэтому освобождающаяся энергия «наслоения» всегда меньше, чем энергия решетки, и, по Косселю, зависит от типа наращивания. Она максимальна при регулярной пристройке, т. е. при наращивании одного ряда атомов в одной, еще не заполненной плоскости решетки. Изолированное наращивание где-нибудь на уже готовой поверхности будет давать, например, в случае NaCl только 7,6% максимальной энергии связывания, так как оно здесь происходит только от одной из шести граней куба. В тепловом равновесии всегда предпочтительны энергетически благоприятные возможности роста кристаллов, поэтому кристаллы всегда строятся регулярно.

6.4.3. Ионные радиусы и типы кристаллических решеток

Теперь мы попытаемся ответить на вопрос: почему определенные ионные соединения кристаллизуются в определенный тип решетки? Ответ оказывается довольно простым. Наиболее стабильной должна быть та форма решетки, энергия которой минимальна, т. е. тип решетки с максимальным числом Маделунга. Из табл. 18 ясно, что ионные соединения стехиометрического состава AB всегда должны кристаллизоваться в решетку типа CsCl. Однако мы уже знаем, что это не имеет места даже для решетки NaCl, число Маделунга которой меньше, чем в случае CsCl. Другие бинарные соединения кристаллизуются в решетки с еще меньшими числами Маделунга (например, решетки типа вюртцита или сфалерита).

Очевидно, мы упустили один важный момент. Рассмотрим рис. 49. Здесь справедливы следующие соотношения:

$$r_+ + r_- = \frac{1}{2} H$$

(H—пространственная диагональ куба),

$$H = \sqrt{3}a \quad (a\text{—длина ребра, равная } D + 2r_-),$$

$$\frac{\frac{1}{2}H}{a} = \frac{r_+ + r_-}{D + 2r_-} = \frac{\sqrt{3}}{2},$$

$$D + 2r_- = \frac{2}{\sqrt{3}}(r_+ + r_-).$$

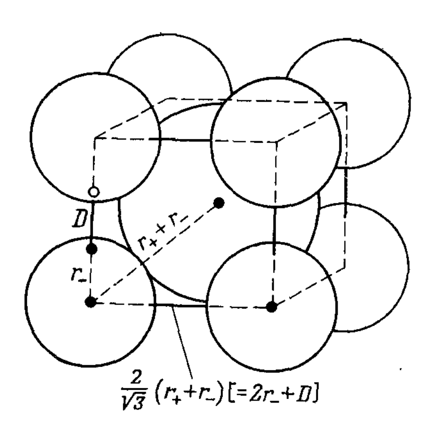


Рис. 49. Кристаллическая решетка хлористого цезия.

Если в кристаллической решетке CsCl при постоянном радиусе аниона r_- радиус катиона r_+ станет меньше, анионы будут соприкасаться друг с другом. Это произойдет в том случае, когда

$$\sqrt{3}r_- = r_+ + r_-, \quad \text{т. е.} \quad \frac{r_+}{r_-} = \sqrt{3} - 1 = 0{,}732.$$

Таким образом, при меньшем отношении радиусов соединение кристаллизуется в следующей по устойчиво-

сти решетке типа NaCl. Когда отношение радиусов уменьшается далее и падает ниже критического значения

$$\frac{r_+}{r_-} = \sqrt{2} - 1 = 0{,}414,$$

соединение кристаллизуется в решетке типа вюртцита. Мы видим, что ионные радиусы имеют решающее значение для типа решетки. В табл. 19 мы найдем еще две альтернативные решетки для соединений состава AB_2: типа рутила и типа флуорита (критическое отношение радиусов 0,732).

Таблица 19

Отношение радиусов ионов (в решетках рутила и флуорита)

Решетка рутила	r_+/r_-	Решетка флуорита	r_+/r_-
MgF_2	0,60	CaF_2	0,87
ZnF_2	0,65	SrF_2	0,97
TiO_2	0,55	BaF_2	1,12
GeO_2	0,43	CdF_2	0,84
SnO_2	0,55	HgF_2	0,92
PbO_2	0,60	$SrCl_2$	0,73

6.4.4. Переходы к другим типам кристаллических решеток

При отклонении от типа идеальной ионной решетки определяющими факторами служат прежде всего поляризуемость, размер электронной оболочки и разность электроотрицательности. Если вспомнить наши рассуждения об индуцированном диполе (разд. 6.3.5) и рассмотреть табл. 16, легко понять, что анионы в большей степени поляризуются по сравнению с катионами. При взаимодействии небольшого многозарядного катиона с большими анионами, такими, как I^-, O^{2-}, S^{2-}, ионное соединение частично превращается в ковалентно связанное. Именно поэтому, например, окиси и сульфиды тяжелых метал-

лов далеки от идеального случая ионных соединений. Необходимо обратить внимание еще на следующее: если мы представим себе газообразные молекулы $NaCl$, $MgCl_2$, $AlCl_3$ и $SiCl_4$ состоящими из ионов, то в указанной последовательности возрастает окружение центрального катиона и, следовательно, экранирование его заряда. Поэтому при конденсации в жидкость или при переходе к кристаллическому состоянию в этом же ряду возрастает вероятность появления координационного полиэдра в качестве элементарной структурной единицы кристаллической решетки. Это уже переход к молекулярным решеткам, которые менее прочны и характеризуются более низкими температурами плавления, так как между элементами решетки действуют только слабые вандерваальсовы силы. Кроме того, возникает большое различие в электропроводности. Степень окружения, естественно, зависит также от отношения радиусов ионов: например, три иона Cl^- могут закрыть ионы B^{3+} и Al^{3+}, но не могут закрыть больший по размеру La^{3+}. С другой стороны, три иона F^- уже не могут закрыть ион Al^{3+}, и AlF_3 в противоположность $AlCl_3$ имеет солеобразный характер. В табл. 20 и 21 показано, как эти соотношения отражаются на различных физических свойствах соединений.

В качестве переходного явления между ионной и молекулярной решетками можно рассматривать слоистые решетки. Например, экранирование Cd^{2+} ионами I^- незначительно для того, чтобы можно было построить молекулярную решетку, однако ионы I^- слишком легко поляризуются, чтобы была возможна трехмерная ионная координация. Следствием этого является двухмерная координация в слоях:

$$\begin{array}{ccccccc} & I^- & & I^- & & I^- & \\ Cd^{2+} & & Cd^{2+} & & Cd^{2+} & & Cd^{2+} \\ & I^- & & I^- & & I^- & \end{array}$$

Сцепление слоев осуществляется за счет слабых вандерваальсовых сил, поэтому такие кристаллы легко расслаиваются.

Общее представление о всех типах связей, встречающихся в твердых телах, можно получить после знакомства со связями в металлах.

Таблица 20

Температуры плавления, кипения или сублимации некоторых галогенидов, °С (температуры кипения приведены в скобках)

Соединение	F	Cl	Br	I
MgX_2	1266 (2260)	716 (1418)	700 (?)	650 (?)
AlX_3	(1291)	193 (180)	97 (255)	191 (381)
SiX_4	—90 (—65)	—69 (57)	5 (155)	120 (290)

Таблица 21

Эквивалентная электропроводность хлоридов при температуре плавления, Ом$^{-1}$·см^2

LiCl	166	$BeCl_2$	0,086	BCl_3	0	CCl_4	0
NaCl	133,5	$MgCl_2$	28,8	$AlCl_3$	$15\cdot10^{-6}$	$SiCl_4$	0
KCl	103,5	$CaCl_2$	51,9	$ScCl_3$	15	$TiCl_4$	0
RbCl	78,2	$SrCl_2$	55,7	YCl_3	9,5	$ZrCl_4$	?
CsCl	66,7	$BaCl_2$	64,6	$LaCl_3$	29,0	$HfCl_4$	?
—	—	—		—	—	$ThCl_4$	16

6.5. Ионы в поле лигандов

Теперь обратимся к таким координационным системам, с которыми мы встречались выше как с элементарными структурными единицами в особых типах решеток и которые всегда присутствуют при рассмотрении ионов в растворах (ионные сольваты). В химии *комплексных соединений* мы сталкиваемся с чрезвычайно многообразной картиной явлений с изменчивыми типами связей и структур, которые дают все новые стимулы для развития этой области химии как в теоретическом, так и в практическом плане (теория поля лигандов, комплексометрия). Чтобы привести в некоторую систему пестрый мир явлений, окружающих комплексы, сольваты, комплексные ионы и т. д., мы познакомимся здесь с очень важным аспектом структуры молекул — их симметрией.

6.5.1. Симметрия молекул

Во всех рассуждениях о симметрии мы воспринимаем молекулу или координационную систему как остов из точечных атомов. Назовем все перемещения точек, при которых остов превращается сам в себя (т. е. одинаковые атомы занимают всегда одинаковые места) операциями симметрии. Такими операциями, например, являются отражения σ в двух плоскостях симметрии молекулы воды (рис. 50): плоскости самой молекулы и плоскости, расположенной перпендикулярно плоскости молекулы и проходящей через биссектрису угла НОН. Плоскости

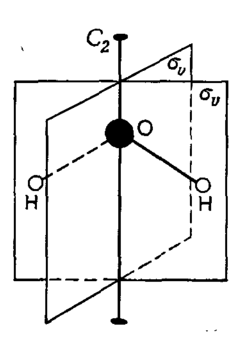


Рис. 50. Элементы симметрии молекулы H_2O.

симметрии обозначают σ. Молекула воды обладает еще осью симметрии второго порядка. Порядок оси n показывает, что поворот вокруг оси симметрии на углы

$$\frac{360°}{n}, \quad \frac{360°\cdot 2}{n}, \quad \frac{360°\cdot(n-1)}{n}$$

приводит только к перестановке одинаковых атомов. Ось симметрии n-го порядка обозначают C_n. Эти операции симметрии для H_2O объединяют в одну группу, C_{2v}. Индекс «v» обозначает, что плоскости симметрии ориентированы вертикально и включают ось C_2. Если сохранение системы в покое также воспринимать как операцию симметрии, называемую операцией идентичности E, то группа симметрии в случае молекулы воды содержит следующие операции симметрии: E, C_2, σ_{v_1}, σ_{v_2}. Для

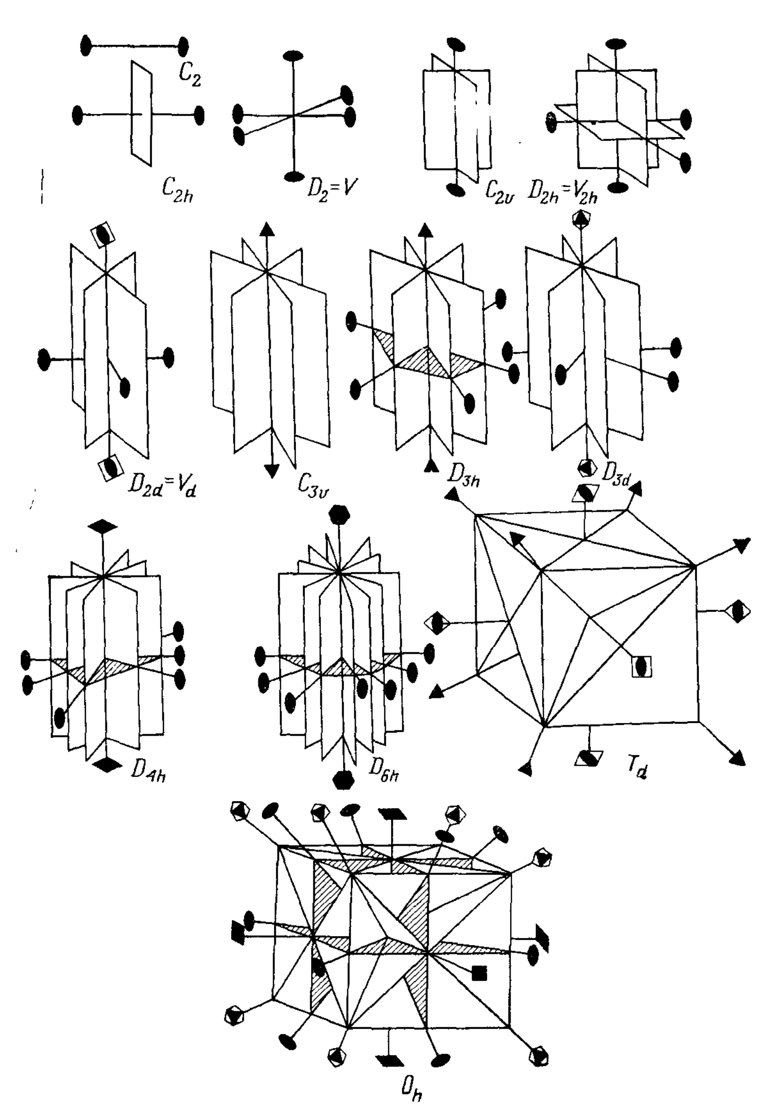


Рис. 51. Наглядное пояснение важнейших точечных групп симметрии.

элементов одной группы справедливо следующее правило (убедитесь в этом!): последовательное выполнение нескольких операций симметрии группы всегда идентично какой-либо операции симметрии этой же группы. Это свойство, сформулированное абстрактно, характеризует математическое определение понятия *группы*, чрезвычайно важного во многих областях физики и химии. Теория групп стала важным вспомогательным инструментом в химии.

Еще один пример — молекула NH_3. Эта молекула имеет ось C_3, которая проходит вдоль высоты правильной пирамиды. Операции симметрии здесь — повороты на $360° : 3 = 120°$ и $360° \cdot 2 : 3 = 240°$. Через ось C_3 и каждую связь NH проходит по одной плоскости симметрии σ_v.

Бензол имеет ось C_6 и плоскость симметрии σ_h (индекс «h» обозначает, что это горизонтальная плоскость и, следовательно, она расположена перпендикулярно оси), которая является плоскостью самой молекулы бензола. Убедимся в том, что кроме этих есть еще следующие элементы симметрии: шесть осей второго порядка, которые лежат в плоскости молекулы, и шесть плоскостей симметрии, перпендикулярных к σ_h. Бензол имеет также центр симметрии. Это такая точка, в которой возможно зеркальное отражение всех точек системы, называемое также *инверсией* (обозначение i). Молекулы NH_3 и H_2O не обладают центром симметрии.

В молекулах обычно встречаются оси симметрии 2, 3, 4, 5 и 6 порядков. Существует еще порядок $n = \infty$, когда возможно любое вращение вокруг оси, что реализуется только для линейных молекул H_2, CO_2, HCN и т. д. В табл. 22 и на рис. 51 дан общий обзор символики Шенфлиса (в кристаллографии применяют другую символику, а именно символику Германн — Могина).

Симметрия молекулы или расположение лигандов играет большую роль при решении уравнения Шредингера, так как это определяет потенциальную энергию U. Соображения симметрии часто позволяют сильно упростить методы решения уравнения Шредингера, а также иногда сделать полезные качественные выводы при оценке последовательности собственных значений энергии. Позже мы это будем делать в разд. 6.5.6 при рас-

Таблица 22

Группы симметрии молекул

Обозначение группы	Элементы симметрии	Примеры молекул и структуры
C_1	Ось первого порядка (отсутствие симметрии)	Вторичный бутиловый спирт $H_3C-C(H)(C_2H_5)-OH$ асимметричный тетраэдр
i или C_i	Центр инверсии $i \equiv S_2$	Мезовинная кислота
C_2	Ось симметрии второго порядка C_2	Перекись водорода H_2O_2
C_s	Плоскость симметрии σ	HOCl, нелинейная молекула
C_{2h}	Ось C_2; перпендикулярная оси горизонтальная плоскость σ_h; центр инверсии i	*транс*-Дихлорэтилен (плоская молекула)
$D_2 \equiv V$	Три взаимно перпендикулярные оси C_2	Частично скрученная форма молекулы этилена
C_{2v}	Ось C_2 и две плоскости σ_v, проходящие через ось	H_2O, фосген $COCl_2$, *цис*-дихлорэтилен CH_2Cl_2
$D_{2h} = V_h$	Три взаимно перпендикулярные плоскости σ, пересечение которых образует три оси второго порядка C_2; центр инверсии i	Этилен $H_2C=CH_2$, тетрахлорэтилен (плоская молекула)

$D_{2d} = V_d$	Зеркально-поворотная ось S_4; две перпендикулярные ей оси C_2 и две плоскости, проходящие через S_4 [и не проходящие через C_2.—*Прим. ред.*]	Аллен $H_2C{=}C{=}CH_2$
C_{3v}	Ось C_3; три эквивалентные плоскости симметрии σ_v	NH_3, $CHCl_3$ (тригональные пирамиды)
D_{3h}	Ось C_3; три перпендикулярные ей эквивалентные оси C_2; три эквивалентные плоскости σ_v; одна плоскость σ_h	BCl_3, ионы NO_3^-, CO_3^{2-}, 1,3,5-трихлорбензол, *цис*-конфигурация этана, циклопропан
D_{3d}	Ось S_6; три оси C_2; три эквивалентные плоскости σ_d, проходящие через ось S_6 и пересекающие оси C_2; центр i	*транс*-Этан, циклогексан (кресло)
D_{4h}	Ось C_4; две перпендикулярные ей эквивалентные оси C_2, еще две такие оси; четыре попарно эквивалентные вертикальные плоскости (σ_v, σ_d); горизонтальная плоскость σ_h, центр i	Циклобутан (атомы C в одной плоскости)
D_{5h}	Ось C_5; пять перпендикулярных ей эквивалентных осей C_2; пять эквивалентных плоскостей σ_v; плоскость σ_h	Циклопентан (атомы C в одной плоскости)
D_{6h}	Ось C_6; три эквивалентные оси C_2, еще три эквивалентные оси C_2; три эквивалентные плоскости σ_v; три эквивалентные плоскости σ_d; плоскость σ_h; центр i	Бензол, гексахлорбензол [плоский циклогексан.—*Прим. ред.*]
T_d	Четыре эквивалентные оси третьего порядка; три эквивалентные оси S_4; шесть эквивалентных плоскостей σ	Тетраэдрические молекулы CH_4, $SiCl_4$, $C(CH_3)_4$, ионы SO_4^{2-}, ClO_4^- [адамантан.—*Прим. ред.*]
O_h	Четыре эквивалентные оси S_6; три эквивалентные оси C_4; шесть эквивалентных плоскостей, еще три эквивалентные плоскости; центр i	SF_6, ион $PtCl_6^{2-}$ и другие комплексные соединения
$C_{\infty v}$	Ось симметрии C_∞; бесконечно много плоскостей σ_v	Несимметричные линейные молекулы HCl, HCN, $HC{\equiv}CCl$
$D_{\infty h}$	Ось симметрии C_∞; бесконечно много плоскостей σ_v; бесконечно много осей C_2; центр i; плоскость σ_h	Симметричные линейные молекулы H_2, Cl_2, CO_2, C_2H_2, C_3O_2

смотрении расщепления вырожденных d-состояний в поле лигандов.

Определенная симметрия молекул ранее уже объяснялась образованием ковалентных связей в рамках метода электронных пар (гибридизация, см. разд. 6.3.2). Однако к определению симметрии координационной системы можно также прийти и из чисто электростатических и геометрических представлений, если исходить из чисто ионной модели. Рассмотрим, например, координационный полиэдр общей формулы $A^{n+}B_p$, в котором центральный ион с зарядом $n+$ окружен p однозарядными ионами в качестве лигандов. Потенциальная энергия U такого комплекса состоит из отдельных членов, соответствующих кулоновским взаимодействиям отдельных ионных пар. Вклад отрицательного (связывающего) члена тем больше, чем меньше расстояние между лигандом и центральным ионом. Оно составляет по меньшей мере $r_n + r$ (r_n — радиус центрального иона и r — радиус лиганда). Для октаэдрического комплекса с симметрией O_h расчет дает

$$U = -\frac{6ne^2}{r_n + r} + \frac{3e^2}{2(r_n + r)} + \frac{12e^2}{\sqrt{2}(r_n + r)}.$$

Связывающая составляющая энергии всегда имеет форму

$$-\frac{p \cdot n}{r_n + r}.$$

При заданной симметрии расстояние между лигандами пропорционально расстоянию центральный ион — лиганд, поэтому несвязывающая составляющая энергии, обусловленная отталкиванием лигандов, пропорциональна $\frac{1}{r_n + r}$. Отсюда с учетом коэффициента пропорциональности $p \cdot s_p$ (s_p называют постоянной экранирования) получаем для общей электростатической энергии комплекса выражение

$$U = -\frac{p(n - s_p)e^2}{r_n + r}.$$

В табл. 23 приведены постоянные экранирования для определенной симметрии, рассчитанные Магнусом. Мы

видим, например, что при координационном числе $p = 4$ наиболее благоприятно тетраэдрическое расположение, а при $p = 6$ — октаэдрическое. В случае одного и того же центрального иона и одинаковых лигандов мерой

Таблица 23

Постоянные экранирования по Магнусу

Число лигандов	Расположение	s_p
2	Диагональное	0,25
3	Равносторонний треугольник	0,58
4	Тетраэдр	0,92
4	Квадрат	0,96
5	Правильный пятиугольник	1,38
6	Октаэдр	1,66
6	Правильный шестиугольник	1,83
7	Правильный семиугольник	2,30
8	Куб	2,47
8	Правильный восьмиугольник	2,80

энергии, освобождающейся при комплексообразовании, является величина $p(n - s_p)$. Эти величины приведены в табл. 24 для разных валентностей центральных ионов и разных координационных чисел. Можно видеть, что для

Таблица 24

Величины $p(n - s_p)$ по Магнусу

n	$p = 1$	$p = 2$	$p = 3$	$p = 4$	$p = 5$	$p = 6$	$p = 7$	$p = 8$
1	1,00	1,50	1,26	0,32				
2		3,50	4,26	4,32	3,12	2,04		
3			7,26	8,32	8,12	8,04	4,90	4,24
4				12,32	13,12	14,04	11,90	12,24
5					18,12	20,04	18,90	20,24
6						26,04	25.90	28,24
7							32,90	36,24
8								44,24

каждой валентности центрального иона существует предпочтительное координационное число. С увеличением *n* максимальное значение смещается в область более высоких координационных чисел, что также подтверждается экспериментальными данными.

6.5.2. Комплексные соединения: основы экспериментальных исследований

Экспериментальными методами исследования комплексных соединений установлено, что в общем можно различать «сильные» и «слабые» комплексы, соответствующие устойчивой и неустойчивой координациям. Так, например, при исследовании равновесия (аналитическим, электрохимическим или спектрофотометрическим методами) найдено, что $[Co^{3+}(NH_3)_6]$ — сильный комплекс, тогда как $[Co^{2+}(NH_3)_6]$ — слабый. В последнее время удалось также показать, что для оксалатного комплекса Co^{3+}, в котором лиганд помечен ^{14}C, нельзя обнаружить практически никакого обмена молекул лиганда. Напротив, в оксалатном комплексе Fe^{3+} уже за 1 мин происходит практически полный обмен лигандов. Структурные исследования комплексов дополняют классификацию на «сильные» — «слабые» еще и противопоставлением «проникающих» комплексов и «аддуктов». Например, можно показать, что молярный объем слабого комплекса $[Co(NH_3)_6]Cl_2$ аддитивно состоит из молярных объемов иона металла и лигандов. Однако этого нельзя сказать о сильном комплексе $[Co(NH_3)_6]Cl_3$, для которого при определении молекулярного объема можно установить сжатие при комплексообразовании. Рентгенографические исследования в общем подтверждают эти данные. Очевидно, что в случае «проникающих» комплексов происходит частичное «сплавление» электронных оболочек центрального атома и лигандов и, следовательно, частичный или полный переход к ковалентным связям. Указание на такое поведение комплексов часто получают из магнитных измерений, поэтому мы познакомимся кратко с магнитными свойствами веществ.

6.5.3. Основные положения магнетохимии

Если внести испытуемый образец вещества, атомы, ионы или молекулы которого обладают постоянным магнитным моментом (см. разд. 5.4), в однородное магнитное поле, то образец ориентируется параллельно магнитному полю. Такие вещества называют парамагнитными. Мы уже показали ранее (разд. 5.4), что атом с орбитальным вращательным импульсом M_z и спиновым вращательным импульсом M_s обладает орбитальным моментом.

$$\mu_z = \frac{e}{2mc} M_z$$

и магнитным спиновым моментом

$$\mu_s = \frac{e}{mc} M_s.$$

В качестве единицы для магнитного момента атома используют магнетон Бора μ_B:

$$\mu_B = \frac{e}{2mc} \cdot \hbar.$$

В электромагнитной системе СГС $\mu_B = 9{,}273 \pm \pm 0{,}002 \cdot 10^{-21}$ Э·см^3. Величины M_z и M_s определяются квантовыми числами L и S. Для многих атомов и ионов (особенно с конфигурацией инертного газа, которые обладают основным S-состоянием; см. разд. 5.5) $L = 0$ и $S = 0$, поэтому они не имеют ни орбитального, ни спинового момента и, следовательно, не обладают парамагнетизмом. В этом случае мы сталкиваемся только с магнетизмом, индуцированным в атомах и ионах внешним полем, который не идентичен парамагнетизму. Этот наведенный магнетизм ориентирован против внешнего поля и он имеет отрицательный знак (ситуация, обратная по сравнению с индуцированным дипольным моментом). Его называют диамагнетизмом, так как испытуемый образец диамагнитного вещества в однородном магнитном поле ориентируется перпендикулярно («диагонально») к линиям поля. Такое поведение основано на том, что индукция круговых токов в атоме происходит так, что возникающий наведенный магнитный момент

ориентирован против поля. Далее, классическая теория показывает, что диамагнетизм пропорционален квадрату среднего радиуса орбиты электрона. Так же как и индуцированная электрическая поляризация, диамагнетизм зависит от температуры. Расчет температурной зависимости парамагнетизма (Ланжевен) приводит к результату, совершенно аналогичному случаю постоянных дипольных моментов. Для среднего магнитного момента 1 моля парамагнитных частиц в магнитном поле H можно записать

$$\bar{\mu} = \frac{\mu^2}{3kT} \cdot H.$$

Макроскопическая намагниченность вещества определяется постоянной величиной χ_v, которую называют *магнитной восприимчивостью* (объемной). Она выражается как

$$\chi_v = \frac{J}{H},$$

где J — магнитный момент 1 см^3. Для одного моля вещества получим

$$J_M = \chi_M \cdot H,$$

где χ_M — *молекулярная восприимчивость*. Между χ_v, χ_M и χ_g (восприимчивость, относящаяся к 1 г вещества) существует соотношение

$$\chi_M = M \cdot \chi_g = M \cdot \rho \cdot \chi_v,$$

где ρ — плотность.

Для диамагнитных веществ значения χ_g лежат по порядку величин до 10^{-6} ед. СГС, для парамагнитных веществ они составляют 10^{-5}—10^{-3} ед. СГС (ферромагнетизм рассмотрен в разд. 6.6.1).

Измерения диа- или парамагнитной восприимчивости обычно проводят в неоднородных магнитных полях. При этом парамагнитная проба втягивается в область с большей напряженностью поля, тогда как диамагнитная проба отталкивается от нее. Возникающую силу, пропорциональную восприимчивости, можно определить с помощью весов или другим методом измерения сил. Если парамагнитные частицы в веществе представлены в незначительной концентрации, их можно обнаружить мето-

дом электронного парамагнитного резонанса, который основан на эффекте Зеемана (см. разд. 5.4). Расщепление уровней энергии — расстояние между зеемановскими уровнями — по порядку величин лежит в сантиметровой области. Путем поглощения энергии микроволн можно индуцировать электронный переход с низкого зеемановского уровня на более высокий. Измерение этого поглощения, хотя и связано с большими техническими трудностями, позволяет получить интересные данные о локализации электронов.

Теперь мы вернемся к комплексам металлов. При нестрогом рассмотрении мы можем пренебречь как диамагнетизмом, так и орбитальным магнетизмом и будем принимать во внимание только спиновый магнетизм ионов металлов. Эффективный магнитный момент атома или иона зависит от спинового квантового числа и, следовательно, от числа спинов неспаренных электронов n следующим образом:

$$\mu_{эфф} = \sqrt{4S(S+1)} = \sqrt{n(n+2)}\,\mu_B.$$

Ниже приведена зависимость магнитных моментов от числа n:

n	1	2	3	4	5
$\mu_{эфф}$	1,72	2,83	3,87	4,90	5,91

В табл. 25 даны число и распределение электронов по d-состояниям ионов переходных металлов. Теперь можно видеть, что для большого числа комплексов, прежде всего (хотя и не всегда) для слабых комплексов — аддуктов, величины $\mu_{эфф}$ точно совпадают с данными табл. 24. Однако многие сильные, «проникающие» комплексы характеризуются значительно меньшим магнетизмом, а некоторые из них даже становятся диамагнитными.

Как можно объяснить эти экспериментальные факты? Первое полезное, хотя и не исчерпывающее объяснение дал Полинг: комплексы можно четко подразделить на комплексы с ионными связями (нормальный ионный магнетизм) и комплексы с ковалентными связями. В последнем случае уменьшение магнетизма можно понять следующим образом. Рассмотрим в качестве примера диамагнитный

Таблица 25

Магнитные моменты ионов первого большого периода
(в водном растворе)

Ион	Число 3*d*-электронов	Число неспаренных электронов	Рассчитанный спиновый момент, магнетоны Бора	Наблюдаемый момент, магнетоны Бора
K^+, Ca^{2+}, Sc^{3+}, Ti^{4+}	0	0	0,00	0,00
Ti^{3+}, V^{4+}	1	1	1,73	1,78
V^{3+}	2	2	2,83	2,80
V^{2+}, Cr^{3+}, Mn^{4+}	3	3	3,88	3,7—4,0
Cr^{2+}, Mn^{3+}	4	4	4,90	4,8—5,0
Mn^{2+}, Fe^{3+}	5	5	5,92	5,9
Fe^{2+}	6	4	4,90	5,2
Co^{2+}	7	3	3,88	5,0
Ni^{2+}	8	2	2,83	3,2
Cu^{2+}	9	1	1,73	1,9
Cu^+, Zn^{2+}	10	0	0,00	0,00

комплекс $[Fe(CN)_6]^{4-}$. По Полингу, можно предположить, что шесть свободных электронных пар лигандов переходят к иону Fe^{2+} и занимают следующие вакантные атомные уровни: два 3*d*, один 4*s* и три 4*p*.

Поэтому шесть *d*-электронов в Fe^{2+} вынуждены занять попарно остающиеся три *d*-уровня; это и приводит к диамагнетизму. Теория показывает также, что ставшая возможной в этом случае d^2sp^3-гибридизация имеет октаэдрическую симметрию, что вполне подтверждает исследование структуры иона $[Fe(CN)_6]^{4-}$. Однако оказалось, что этих представлений недостаточно, чтобы объяснить все свойства комплексов. Например, спектры большинства комплексов металлов вообще нельзя интерпретировать на основе первоначальных представлений Полинга.

Уменьшение магнетизма можно, однако, объяснить еще и другим путем (разд. 6.5.6), который основан на

исследованиях ван Флека. Большим преимуществом этого подхода служит то, что таким образом можно правильно объяснить спектры поглощения комплексов.

6.5.4. Мессбауэровская спектроскопия

Этот новый метод исследования поля лигандов основан на следующем явлении: атомные ядра могут поглощать или излучать γ-кванты. Важнейшим отличием от спектроскопии электронных оболочек здесь является чрезвычайная острота резонанса излучательного перехода. Уже относительного изменения энергии на 10^{-12} γ-кванта достаточно, чтобы нарушить резонанс. Но это означает, например, что даже энергия отдачи при поглощении γ-кванта нарушает условие резонанса. В 1958 г. Мессбауэр открыл ядерный гамма-резонанс на ядрах ^{191}Ir, находящихся в кристаллической решетке, которая препятствует «отдаче». В условиях опытов Мессбауэра благодаря прочному связыванию атомов в кристалле энергия отдачи каждого из них была достаточно мала, чтобы гамма-поглощение было возможным. Тем самым был открыт путь развития гамма-спектроскопии чрезвычайно высокой чувствительности. Действительно, уже эффекта Допплера, который появляется при движении источника γ-излучения со скоростью порядка только 1 мм/с, достаточно, чтобы обеспечить относительно точное и легко управляемое изменение частоты и сделать этот спектроскопический метод весьма эффективным.

Этот новый вид спектроскопии твердых тел позволяет химику получить полезную информацию о непосредственном окружении ядер, а также об электронной оболочке — там, где он применим, т. е. для определенных не слишком легких ядер (^{19}K, например, является самым легким из элементов, которые еще можно исследовать). Смещение резонансных линий, обусловленное различными химическими состояниями связанных атомов излучателя или поглотителя, называют *изомерным*, или *химическим*, *сдвигом* (открыт на атомах Fe). Эти сдвиги в основном определяются *s*-электронами. Расщепление линий, обусловленное взаимодействием электрического ядерного квадрупольного момента (см. разд. 4.3) с элек-

трическими полями *p*- и *d*-электронов, называют *квадрупольным расщеплением*. Таким образом, появляется возможность отдельно изучать распределение *s*-, *p*- и *d*-электронов. Особенно успешными оказались до сих пор исследования соединений Fe и Sn.

6.5.5. Дисперсия оптического вращения (ДОВ) и круговой дихроизм (КД)

В последнее время получили развитие различные спектрофотометрические методы, использующие поляризованный свет для изучения стереохимии оптически активных соединений. Такие соединения в координационной химии встречаются во всех случаях, когда расположение лигандов обладает свойством *хиральности*. Это свойство подразумевает отсутствие зеркально-поворотной оси, вследствие чего молекула не может совместиться со своим зеркальным отображением путем вращения*. Явление *оптической активности* основано на том, что правый и левый циркулярно поляризованный свет распространяется в «оптически активных» средах с разными скоростями**. Угол поворота α пропорционален разности

* Эти определения не совсем точные. Две молекулы являются *энантиомерами*, если они относятся друг к другу как предмет и его зеркальное отображение, не совместимое с ним путем вращения или перемещения в пространстве. Молекулы, для которых существует энантиомерия, называются *хиральными*; если молекулу и ее зеркальное отображение можно совместить в пространстве путем вышеуказанных операций, то она называется *ахиральной*. Любой предмет, имеющий плоскость, центр или зеркально-поворотную ось симметрии можно совместить со своим зеркальным отображением (ахиральные). Хиральными являются молекулы, имеющие только простые оси симметрии или полностью лишенные элементов симметрии. В последнем случае иногда используют термин *асимметричные молекулы*. Тетраэдрический атом углерода, связанный с четырьмя различными заместителями, называют *асимметрическим* атомом углерода (см. например, структуру *втор*-бутилового спирта в табл. 22); очевидно, что он является *хиральным центром* молекулы.— *Прим. ред.*

** Под оптической активностью понимают способность системы вращать плоскость поляризации линейно поляризованного света. Все оптически активные системы являются хиральными.— *Прим. ред.*

между показателями преломления для левого и правого циркулярно поляризованного света. Существует следующее соотношение:

$$\alpha = \alpha_{уд} \frac{1}{\lambda} \cdot l \cdot (n_l - n_r),$$

где l — длина исследуемого образца, n — показатель преломления и λ — длина волны в вакууме.

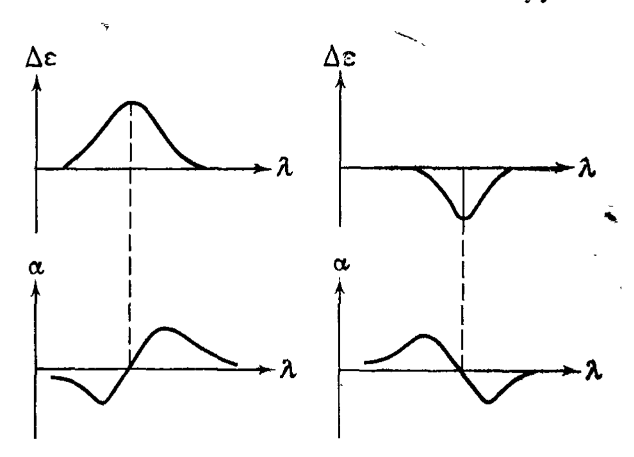


Рис. 52. Положительный и отрицательный КД (вверху) и эффекты Коттона (внизу).

Коэффициент пропорциональности $\alpha_{уд}$ называют *удельным вращением*. При измерении зависимости вращения от длины волны встречается два случая — нормальная и аномальная дисперсия оптического вращения. В первом случае наблюдают равномерное уменьшение вращения с увеличением длин волн. Во втором — получают сложную дисперсию вращения, для понимания которой необходимо привлечь явление *кругового (циркулярного) дихроизма*. Сущность последнего заключается в том, что в оптически активных средах в области полос поглощения левый и правый циркулярно поляризованный свет поглощается в разной степени. В качестве меры кругового дихроизма может служить разность моляр-

ных десятичных коэффициентов поглощения $\Delta\varepsilon = \varepsilon_e - \varepsilon_l$.

В результате наличия КД в области полосы поглощения на нормальную ДОВ накладывается S-образная составляющая; возникающую аномальную ДОВ называют *эффектом Коттона*. Как показано на рис. 52, в зависимости от знака $\Delta\varepsilon$ можно получить положительный или отрицательный эффект Коттона. Между характером эффекта Коттона и геометрией молекулы оптически активного соединения существует ряд взаимосвязей, интенсивно исследуемых в последнее время. Познание этих закономерностей позволяет с успехом привлекать ДОВ и КД к структурным исследованиям оптически активных веществ. Недавно также получили развитие методы, которые позволяют распространить принципиально ту же методику и на оптически неактивные вещества. Они основаны на эффекте Фарадея — явлении превращения всех веществ в оптически активные в магнитном поле. Эти новые методы — дисперсия магнитного оптического вращения (ДМОВ) и магнитный круговой дихроизм (МКД).

6.5.6. Электростатическая теория комплексов

Электронную структуру комплексов можно представить себе более детально, если уяснить пространственное расположение пяти d-орбиталей центрального атома. Рис. 53 показывает, что две орбитали d_{z^2} и $d_{x^2-y^2}$ (e_g-состояния) ориентированы по осям координат, на которых, как можно предположить, расположены также шесть лигандов октаэдрического комплекса с симметрией O_h. Другие три орбитали d_{xy}, d_{yz}, d_{xz} (t_{2g}-состояния) оказываются направленными к центрам ребер куба, оси которого параллельны осям координат. Отсюда легко понять, что электроны в e_g-состояниях сильнее отталкиваются лигандами, чем электроны в t_{2g}-состояниях. Вследствие этого вырождение пяти d-уровней снимается полем лигандов. Величину энергии расщепления обозначают как $10D_q$. На рис. 54 представлен другой тип расщепления, обусловленный полем лигандов с симметрией T (тетраэдрическое поле). Прсстранственные соотношения и здесь легко понять при помощи рис. 53 (см. также рис. 39. —

Прим. ред.). Когда расщепление достигает определенной величины, d-электроны, например, в O_h-поле уже не заселяют равномерно все пять d-уровней, а занимают

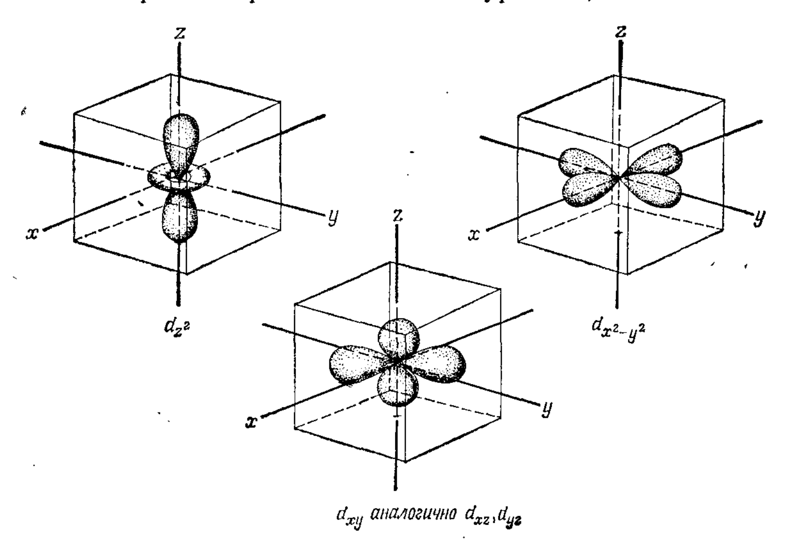


Рис. 53. d-Состояния в октаэдрическом поле лигандов.

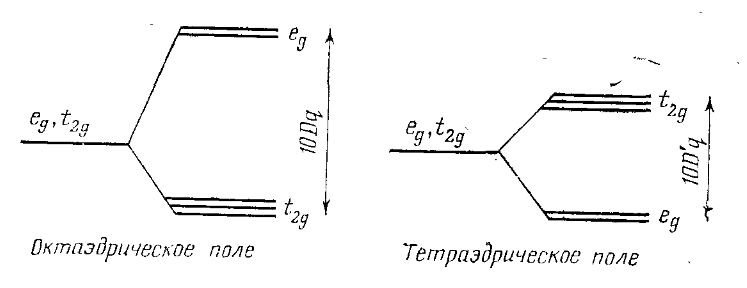


Рис. 54. Расщепление d-состояний в октаэдрическом и тетраэдрическом поле лигандов.

только энергетически предпочтительные t_{2g}-состояния. В целом распределение электронов зависит от трех факторов — величины расщепления, «обменного взаимодействия» и электростатического взаимодействия, — которые мы рассмотрим по порядку.

Таблица 26

Параметры поля лигандов

Число электронов	1	2	3	4		5		6		7		8	9	10
				состояние*)										
				в	и	в	и	в	н	в	н			
Число электронов на t_{2g}	1	2	3	3	4	3	5	4	6	5	6	6	6	6
Число электронов на e_g	—	—	—	1	—	2	—	2	—	2	1	2	3	4
Свободные спины	1	2	3	4	2	5	1	4	0	3	1	2	1	0
S-Единицы	0	—1	—3	—6	—3	—10	—4	—10	—6	—11	—9	—13	—16	—20
C-Единицы	0	0	0	0	+1	0	+2	+1	+3	+2	+3	+3	+4	+5
ЭСПЛ	—4	—8	—12	—6	—16	0	—20	—4	—24	—8	—18	—12	—6	0

*) в—высокоспиновое состояние; н—низкоспиновое состояние.

Если бы электроны могли свободно распределяться по всем d-уровням, тогда, говоря символически, каждый электрон на $^3/_5$ задерживался бы в t_{2g}-состоянии и на $^2/_5$ — в e_g-состоянии и имел бы среднюю энергию $4D_q$. Если принять эту энергию за нулевой уровень, то электрону в t_{2g}-состоянии соответствует энергия $-4D_q$, а электрону в e_g-состоянии — энергия $+6D_q$. Выраженную в таких единицах разность энергии* между основными состояниями в возмущенном и невозмущенном случае называют *энергией стабилизации в поле лигандов* (ЭСПЛ) (или энергией стабилизации кристаллическим полем). В табл. 26 приведены ее значения, понятные без объяснений, полученные для различного распределения электронов (варианты распределения в зависимости от того, занимают электроны все пять уровней или только t_{2g}-состояния, возможны, если число электронов колеблется от четырех до семи). Изменение ЭСПЛ в зависимости от числа электронов очень хорошо совпадает с изменением теплоты гидратации двухзарядных ионов элементов первого периода (рис. 55). Значения D_q могут быть найдены эмпирически из спектров комплексов. Так, например, полоса поглощения в видимой области для комплексных ионов $[Ti(H_2O)_6]^{3+}$, существующих в водном растворе, относится к переходу d-электрона из t_{2g}-состояния в e_g-состояние, частота которого и соответствует расщеплению $10D_q$. Оказывается, что D_q очень сильно зависит от природы лигандов. Сила поля лигандов и, следовательно, D_q увеличивается в следующем ряду:

$$I^- < Br^- < Cl^- < F^- < H_2O < C_2O_4^{2-} < \text{пиридин} \approx$$
$$\approx NH_3 < \text{этилендиамин} < NO_2^- < CN^- \text{**}.$$

Обменное взаимодействие и электростатическое взаимодействие лучше рассмотреть совместно. Вспомним

* Для октаэдрических комплексов разность энергии между состояниями t_{2g} и e_g обычно обозначают $10D_q$ (по историческим причинам). Символом e обозначают дважды вырожденные, а символом t — трижды вырожденные уровни; символы g и u используют, как обычно, для обозначения симметричной и антисимметричной функций относительно операции инверсии.— *Прим. ред.*

** Иногда считают $H_2O \approx C_2O_4^{2-}$ и даже $C_2O_4^{2-} < H_2O$. — *Прим. ред.*

свойства симметричной и антисимметричной собственных функций (см. разд. 6.2.1) и то, какая из них стабильней. Если включить в рассмотрение электростатическое взаимодействие, а именно только взаимодействие d-электронов между собой, то часто антисимметричная пространственная собственная функция оказывается более стабильной, так как в этом случае электроны удаляются друг от

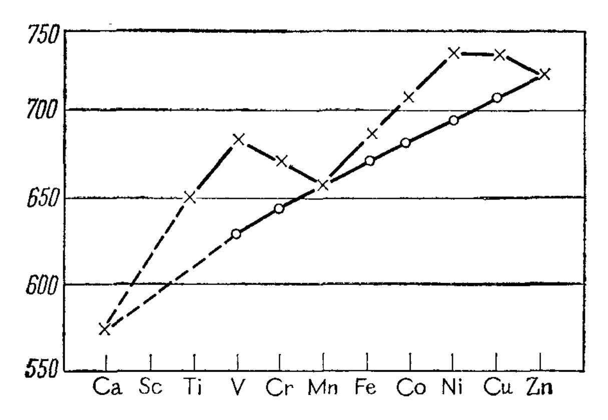


Рис. 55. Энтальпии гидратации двухвалентных ионов первого большого периода (ккал/моль).

○ значения, полученные с учетом вычитания ЭСПЛ, × наблюдаемые величины.

друга даже без электростатического взаимодействия. Из известных соображений сюда следует отнести симметричную спиновую собственную функцию, т. е. параллельное расположение спинов. Соответствующую энергию стабилизации можно измерить в произвольных единицах следующим образом: например, в d^5-конфигурации с параллельными спинами $(t_{2g}^3e_g^2)\frac{5\cdot 4}{1\cdot 2} = \binom{5}{2}$, т. е. десять пар могут вступать в стабилизирующее взаимодействие. Напротив, при конфигурации t_{2g}^5 есть $\binom{3}{2} + \binom{2}{2}$, т. е. четыре взаимодействующие пары — на шесть пар меньше. Следовательно, эта конфигурация на шесть единиц менее стабильна (мы назовем единицы взаимодействия

по симметрии S-единицами). Аналогично можно убедиться, что d^6-конфигурация с параллельными спинами на четыре S-единицы стабильнее по сравнению со спин-спаренной конфигурацией, что, естественно, и определяет в действительности *стабилизацию по симметрии*. Она характеризуется еще одним параметром — энергией отталкивания пары спинов с антипараллельными спинами (вспомним, что в этом состоянии электроны находятся ближе один к другому); каждая пара дает одну единицу (это кулоновская единица, или С-единица).

Теперь мы знаем все параметры, определяющие распределение электронов в комплексе; поясним их взаимодействие на следующем примере. Почему $[Fe(H_2O)_6]^{3+}$ обладает нормальным спиновым магнетизмом, а $[Fe(CN)_6]^{3-}$ — нет? Сила поля лигандов в первом случае значительно меньше $[D_q(H_2O) < D_q(CN)]$, и, очевидно, S-стабилизации недостаточно, чтобы компенсировать этот эффект. d^5-Конфигурация скорее, чем другие, будет обладать «высоким» спином, так как в этом случае S-разность между высоко- и низкоспиновой конфигурациями больше, чем для какого-либо другого состояния. Далее, при одинаковых значениях D_q в случае d^6 низкоспиновое состояние встретится скорее, чем при d^5, так как С-взаимодействие в обоих случаях одинаково, а S-разность составляет 4 в случае d^6 и 6 в случае d^5. Если рассмотреть тетраэдрическую симметрию (в табл. 27 сопоставлены значения D_q для октаэдрических и тетраэдрических комплексов), можно прийти к следующему заключению: ионы Zn^{2+}, Fe^{3+} и Tl^{3+}, которые имеют либо пять, либо десять d-электронов, образуют менее прочные тетраэдрические комплексы, чем все другие ионы, и всегда предпочитают октаэдрическую симметрию. Тетраэдрическая ЭСПЛ максимальна для двух или семи d-электронов в случае высокоспинового и для четырех d-электронов в случае низкоспинового состояний (табл. 27). Поэтому Ti^{2+}, V^{3+} и Co^{2+} в высокоспиновом состоянии и Cr^{2+} в низкоспиновом состоянии равным образом способны к образованию тетраэдрических комплексов. Таким образом, мы видим, что электростатическая теория комплексов, теория поля лигандов, прекрасно объясняет самые разнообразные явления.

Таблица 27

Сравнение энергии стабилизации в октаэдрическом и тетраэдрическом поле лигандов

Число электронов	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10
Единицы D_q для тетраэдрического поля										
высокоспиновое состояние	6	12	8	4	0	6	12	8	4	0
низкоспиновое состояние			18	24	20	16				
Единицы D_q										
высокоспиновое состояние (октаэдр)	8	16	24	12	0	8	16	24	12	0
высокоспиновое состояние (тетраэдр)	6	12	8	4	0	6	12	8	4	0
Стабилизирующая разность октаэдр-тетраэдр в единицах D_q	2	4	16	8	0	2	4	16	8	0

6.5.7. Ковалентные связи в комплексах

Чтобы дополнить и расширить результаты электростатического рассмотрения, примем во внимание также и ковалентные связи в комплексах. То, что такие связи с определенными лигандами (например, с пиридином, CN^- или CO) действительно существуют, в настоящее время можно доказать непосредственно, при помощи спектроскопии электронного парамагнитного резонанса благодаря проявляющейся делокализации электронов. При построении МО комплексов поступают совершенно так же, как, например, при рассмотрении МО метана (см. разд. 6.3.4). Для этого записывают определенные линейные комбинации атомных орбиталей лигандов, имеющих ту же симметрию, что и d-орбитали центрального атома

Таблица 28

Линейные комбинации функций лигандов, подобранные по симметрии

Металл		Линейные комбинации
a_{1g}	$\varphi 4s$	$\chi a_{1g} = \frac{1}{\sqrt{6}} (\sigma_1 + \sigma_2 + \sigma_3 + \sigma_4 + \sigma_5 + \sigma_6)$
e_g	$\varphi 3d_z^2$	$\chi e_g,\ z^2 = \frac{1}{2\sqrt{3}} (2\sigma_5 + 2\sigma_6 - \sigma_1 - \sigma_2 - \sigma_3 - \sigma_4)$
	$\varphi 3d_{x^2-y^2}$	$\chi e_g,\ x^2 - y^2 = \frac{1}{2}(\sigma_1 + \sigma_2 - \sigma_3 - \sigma_4)$
t_{1u}	$\varphi 4p_x$	$\chi t_{1u,\ x} = \frac{1}{\sqrt{2}} (\sigma_1 - \sigma_2)$
	$\varphi 4p_y$	$\chi t_{1u,\ y} = \frac{1}{\sqrt{2}} (\sigma_3 - \sigma_4)$
	$\varphi 4p_z$	$\chi t_{1u,\ z} = \frac{1}{\sqrt{2}} (\sigma_5 - \sigma_6)$
$t2_g$	$\varphi 3d_{xy}$, $\varphi 3d_{xz}$, $\varphi 3d_{yz}$	могут образовывать π-связи

В случае октаэдра это наглядно показано на рис. 56, при помощи которого можно легко разобраться в табл. 28 (символы симметрии a_{1g}, e_g, t_{1u} и т. д. взяты из представлений теории групп и здесь подробно не разъясняются). Окончательные молекулярные орбитали образуются из линейной комбинации таких орбиталей металла и лигандов, которые обладают одинаковой симметрией (так как в этом случае перекрывание максимально). На рис. 57 показаны результаты расчета последовательности энергий и расстояний между молекулярными орбиталями; разрыхляющие МО обозначены звездочкой. Заселение проводят обычным образом, по два электрона. Предположим, например, что есть 12 электронов от 6 октаэдрических лигандов и n d-электронов металла; тогда первые из них размещаются на связывающих состояниях a_{1g}, t_{1u} и e_g, d-электроны занимают несвязывающие уровни t_{2g} и разрыхляющие уровни e_g^*. Оба последних уровня имеют

$\chi^{a}{}_{1g}$

$\chi^{t}{}_{1u,z}$

$\chi^{t}{}_{2g,xy}$

$\chi^{e}{}_{g,z^2}$

Рис. 56. Линейные комбинации *s*- и *p*-функций лигандов.

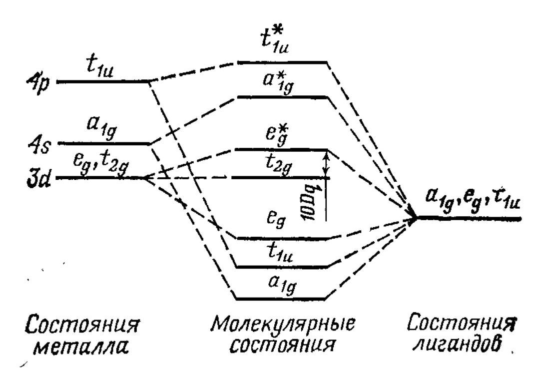


Рис. 57. Линейная комбинация функций лигандов и металла при образовании октаэдрического комплекса.

те же функции, что и в теории поля лигандов. Их расщепление и здесь обозначается как $10D_q$, только теперь величина этого расщепления обусловлена величиной перекрывания при ковалентном связывании.

При более детальном рассмотрении можно еще показать, что t_{2g}-орбитали металла по своей симметрии соответствуют линейной комбинации лигандов π-типа, так что между металлом и определенными лигандами (например, CN) могут образоваться π-связи, т. е. двойные связи. Это приводит к дальнейшему увеличению расщепления $10\ D_q$. Однако количественный расчет положения термов вряд ли возможен в простом методе МО, так как в этом случае речь идет только об *одноэлектронной модели*, которая не учитывает взаимодействия электронов.

6.6. Связи в металлах

Металлы отличаются от других твердых тел рядом ярковыраженных свойств, из которых особенно важную информацию о природе связей в металлах дают электропроводность, теплопроводность и их температурные зависимости.

6.6.1. Связи в металлах и металлические решетки, ферро- и антиферромагнетизм

Уже давно известно, что в металлах определенные, валентные электроны, как своего рода газ, пронизывают решетку, обусловливая высокую электро- (σ) и теплопроводность (λ). Как мы увидим, при помощи этих представлений можно объяснить (правда, с определенными трудностями) закон Видеманна — Франца

$$\frac{\lambda}{\sigma \cdot T} = a,$$

хотя применение при этом кинетической теории газов приводит к другому численному значению a по сравнению с экспериментальным. Отсутствие в кристалле металла направленных атомных связей (вследствие делокализации валентных электронов) объясняет также тот факт, что металлы всегда кристаллизуются с максималь-

ным координационным числом (КЧ), что приводит к плотнейшей упаковке шаров и к кубической объемно-центрированной упаковке (см. стр. 16). В некоторых случаях определенные металлы могут иметь разные типы решеток. Например, при температуре ниже 768 °С стабильно магнитное α-Fe с КЧ = 8, а при температуре выше 906 °С — немагнитное γ-Fe с КЧ = 12. Однако у некоторых тяжелых металлов наряду с металлическими связями существуют еще и слабые ковалентные атомные связи, в которых принимают участие (3*d*)-электроны, тогда как (4*s*)-электроны образуют электронный газ. При таком связывании атомов металлов может происходить спаривание как антипараллельных, так и параллельных спинов (например, у марганца антипараллельные, а у железа параллельные спины). Это оказывает сильное влияние на магнитные свойства. Так, параллельные спины ответственны за ферромагнетизм, который характеризуется положительной магнитной восприимчивостью, на три-четыре порядка величины большей, чем для парамагнитных веществ. При повышенной температуре слабые атомные связи в конце концов разрушаются и ферромагнетизм исчезает (в случае железа так называемая точка Кюри составляет 1045 К). Для связей с антипараллельными спинами, обусловливающими антиферромагнетизм, также существует температура, при которой атомные связи разрываются; она называется температурой Нееля (или антиферромагнитной точкой Кюри). Возникновение этих магнитных явлений связано с соотношением между радиусом атомов металла и межатомными расстояниями в различных решетках.

6.6.2. *Электронный газ*

Термические свойства металлов, связанные, например, с тем, что электронный газ не дает вклада в молярную теплоемкость, можно объяснить, если вместо статистики Больцмана, в основе которой лежит максвелловское распределение скоростей (см. гл. 2), применить статистику Ферми, которая учитывает принцип Паули. Тогда, согласно статистике Ферми, электронный газ при абсолютном нуле имеет значительную величину энергии, так

как все электроны занимают различные энергетические уровни и, следовательно, только один электрон может иметь нулевую энергию. На рис. 58 показано распределение энергии между N электронами в 1 см^3 для трех различных температур. Максимальную энергию при $T = 0$

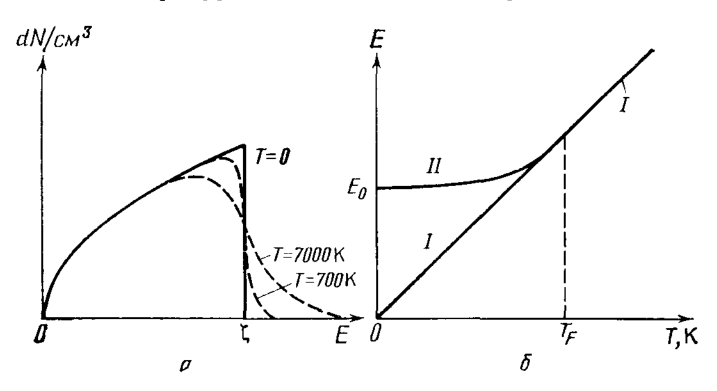


Рис. 58. Распределение энергии N электронов в 1 см^3 для трех разных температур (рис. 58—60, 62, 63 взяты из *Egger* , *Hock*, *Schwab*, Lehrbuch der Physikalishen Chemie, 9, neubearb. Aufl., S. Hirzel-Verlag, Stuttgart, 1968).

а — распределения по энергии E для системы из N электронов в 1 см^3 вплоть до граничной энергии ζ в статистике Ферми для $T = 0$ и при 700 и 7000 К на примере меди; *б* — сравнение максвелловской статистики I (нулевая энергия в нулевой точке) со статистикой Ферми — Дирака II (в нулевой точке энергия E_0); при температуре T_F обе кривые переходят одна в другую. I —«классический» электронный газ, II— «вырожденный» электронный газ.

называют граничной энергией Ферми; она имеет следующее значение:

$$\zeta = \frac{h^2}{8m}\left(\frac{3N}{\pi}\right)^{2/3},$$

где m — масса электрона. Если предположить, что она равна классической кинетической энергии $^3/_2kT$, то можно получить *температуру вырождения*

$$T_F = \frac{h^2}{12mk}\left(\frac{3N}{\pi}\right)^{2/3}.$$

Состояние электронного газа при более низкой температуре называют вырожденным, так как в этих условиях энергия электронного газа по сравнению с тепловой

энергией настолько велика, что небольшие изменения температуры не вызывают никакого заметного изменения в распределении энергии электронов.

Для электронного газа меди, например, $T_F = 53\,000$ K.

6.6.3. Зонная модель (одноэлектронная модель металла)

Между свободными атомами и атомами, находящимися в металлической решетке, существует характерное различие, которое иллюстрирует рис. 59. В результате

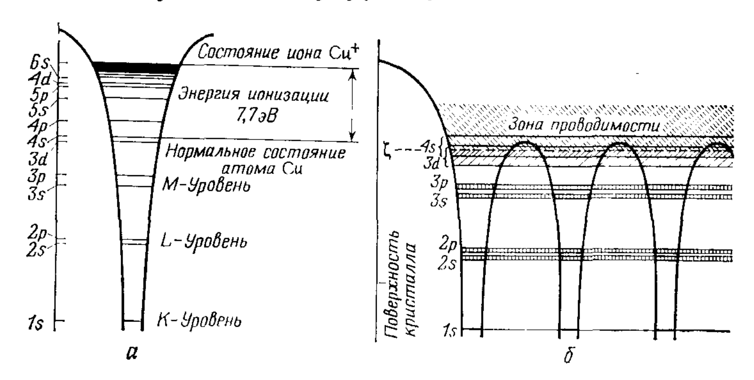


Рис. 59. К зонной модели металлов.

Воронкообразные кривые схематически представляют изменение потенциала вблизи атома Cu в свободном состоянии (*а*) и в кристаллической решетке (*б*). В случае *а* термы узкие, в случае *б* они расщепляются, образуя полосы (зоны), которые принадлежат всему кристаллу; с увеличением квантового числа они становятся все шире и при 3*d* и 4*s* перекрываются. Незаштрихованные области — запрещенные зоны; штриховкой обозначены зоны, занятые электронами. Пунктирной штриховкой отмечена разрешенная часть зоны, незанятая электронами, — *зона проводимости*; ее нижнюю границу образует энергия Ферми ζ.

взаимодействия с кристаллическим полем наиболее удаленные от ядра орбитали электронов искажаются; при этом одноэлектронные уровни энергии, узкие в свободном атоме, превращаются в большей или меньшей степени в широкие полосы энергии. Самая верхняя зона в соответствии с статистикой Ферми занята свободными электронами. Она может быть полностью занята электронами в том случае, когда содержит от каждого исходного терма по два электрона с противоположными спинами

(основная, или валентная зона). Но эта зона может быть занята не полностью или быть совсем свободной, и тогда разрешены переходы электронов на более высокие уровни энергии. Эту зону называют *зоной проводимости*. Например, в случае одновалентных металлов (щелочные металлы, медь) только один валентный электрон занимает верхнюю зону, которая и представляет собой зону проводимости. Этим объясняется хорошая проводимость электрического тока медью. На рис. 60 представлены схематически зонные модели для ряда важнейших случаев (изолятор, одновалентный металл, двухвалентный металл, собственный полупроводник, примесный полупроводник *n*-типа, примесный полупроводник *p*-типа).

1. Изолятор (рис. 60, *а*). Пустая зона проводимости *L* имеет энергию, намного большую, чем полностью занятая основная зона *G* (для алмаза разность равна ~5 эВ). Передача электронов по *L* возможна только при очень высоких температурах — путем увеличения энергии Ферми за счет тепловой энергии.

2. Металлический проводник. Для одновалентных металлов (рис. 60, *б*) зона *L* наполовину занята валентным электроном, поэтому может быть поглощена дополнительная энергия и возможно прохождение тока. У двухвалентных металлов зона *G* занята полностью, однако вследствие сильного искажающего влияния кристаллического поля осуществляется перекрывание этой зоны с более высокими зонами, что и обусловливает возможность поглощения энергии (рис. 60, *в*).

3. Собственный полупроводник (рис. 60, *г*). Энергетический барьер (E_A) между полностью занятой зоной *G* и пустой зоной *L* настолько мал, что энергию активации E_A можно получить за счет тепловой энергии. При этом выполняется соотношение

$$\lg \sigma = \text{const} - \frac{E_A}{{}^3/_2 kT}.$$

Некоторые численные значения для E_A: Ge 0,72 эВ, Mg_3Sb_2 0,82 эВ, α-Sn 0,08 эВ.

При миграции электрона в зону *L* в зоне *G* возникает *положительная дырка* (дефект электрона), которая да-

лее также может принимать энергию и, таким образом, способствовать транспорту электрического заряда.

4. *Примесный полупроводник n-типа* («избыточный» полупроводник)* (рис. 60, *д*). При наличии в собственном

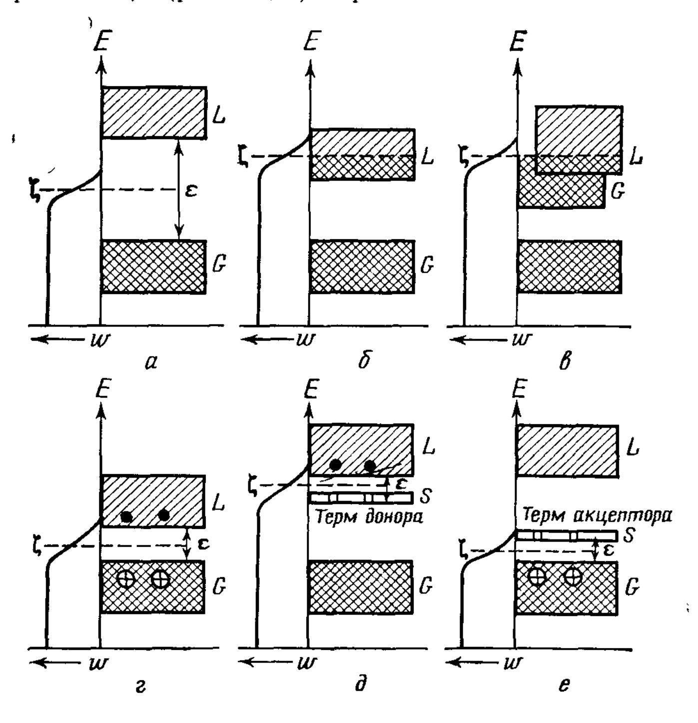


Рис. 60. Схематическое изображение важнейших зонных моделей.
а — изолятор, *б* — одновалентный металл, *в* — двухвалентный металл, *г* — собственный полупроводник, *д* — примесный полупроводник *n*-типа («избыточная» проводимость), *е* — примесный полупроводник *p*-типа («недостаточная» проводимость). *E* — энергия, ε — энергия активации, *W* — вероятность заселения при определенной температуре, *G* — основная полоса, *L* — полоса проводимости, *S* — примесный терм (донора или акцептора), ● электроны, ○ ионы ⊕ «дефект» электрона (положительная дырка).

---

* Электропроводность полупроводников, обусловленную электронами (переходящими в зону проводимости с близко к ней расположенных донорных уровней) и дырками (образующимися в результате перехода электрона из валентной зоны на близлежащий акцепторный уровень), часто называют соответственно *электронной* (*n*-тип) и дырочной (*p*-тип) проводимостью.— *Прим. ред.*

полупроводнике примесных атомов, которые функционируют как доноры электронов, возникающий примесный терм может находиться непосредственно под зоной *L*. Тогда транспорт электронов по *L* становится возможным за счет небольшого количества тепловой энергии.

5. *Примесный полупроводник p-типа* («недостаточный» полупроводник) (рис. 60, *е*). В этом случае, наоборот, при введении примесных атомов, которые функционируют в качестве акцепторов электронов, примесный терм может находиться непосредственно над зоной *G*. Тогда при миграции электронов из зоны *G* на акцепторный терм возможна *дырочная проводимость* в зоне *G*.

(В качестве транзисторов применяются комбинации из полупроводников *n*- и *p*-типов, Ge или Si с *p*- и *n*-добавками.)

6.6.4. Смешанные кристаллы и интерметаллические фазы

Для понимания свойств сплавов металлов и соединений с металлическими связями необходимо еще упомянуть некоторые определения и закономерности физики и химии металлов. Смешанные кристаллы образуются в тех случаях, когда атомные радиусы «партнеров» приблизительно равны. Различают следующие случаи.

1. *Смешанные кристаллы замещения.* При высоких температурах распределение беспорядочно, при низких оно может быть упорядочено и составляет рентгенографически определимую *надмолекулярную структуру* (например, Cu и Au).

2. *Смешанные кристаллы внедрения.* Такие кристаллы возникают, когда атомы одного компонента занимают промежутки в кристаллической решетке атомов другого компонента. Например, углерод может быть включен в γ-Fe; образующийся смешанный кристалл внедрения называется аустенитом.

Интерметаллические фазы примыкают к настоящим химическим соединениям с определенным стехиометрическим составом. Так, например, металлы Li и Mg образуют с металлами IV — VII групп периодической системы определенные соединения состава Mg_3Sb_2, Li_3As,

Li_3Bi, Li_4Pb, Mg_3As_2, Mg_2Ge, Mg_2Sn, Mg_5Pb и т. д. Они кристаллизуются, как правило, в ионной решетке и могут характеризоваться значительной энтальпией образования. Однако существуют и другие интерметаллические фазы, не связанные с каким-либо определенным стехиометрическим соотношением компонентов, но представляющие широкую область гомогенности. В качестве примера особенно интересна система Cu/Zn. Для таких интерметаллических фаз Юм-Розери вывел следующее правило: если ввести соотношение ν/a (ν — число валентных электронов, a — число всех атомов, принимающих участие в образовании фазы), то встречаются преимущественно следующие четыре значения: 21 : 21 для σ-фазы, 21 : 14 для β -фазы, 21 : 13 для γ-фазы и 21 : 12 для ε-фазы.

Интересно отметить, что здесь металлы группы железа и платины выступают как нульвалентные. Это доказывает их магнитное поведение: если в чистой форме они парамагнитны, то в сплавах становятся диамагнитными, так как их свободные электроны теперь служат для заполнения d-орбиталей.

6.6.5. *Общий обзор типов связей в твердых телах*

Рассмотрим еще раз свойства связей в твердых телах при помощи диаграмм электронной плотности. На рис. 61а и 61б приведены диаграммы электронной плотности для хлористого натрия и алмаза, а на рис. 62 схематически представлено изменение электронной плотности в зависимости от расстояния между соседними атомами для хлористого натрия, алмаза, магния и аргона. Эти четыре примера наглядно и убедительно иллюстрируют различия в распределении электронной плотности при четырех типах связей: ионной, атомной, металлической связи и вандерваальсовой. В то время как при ионной связи существует область, в которой электронная плотность снижается до нуля, в случае алмаза мы не находим ее нулевого значения в области между атомами, так как именно здесь локализована электронная пара. Это относится также и к металлической связи, хотя в этом случае электроны не локализованы в определенном

месте, а распределены по всему кристаллу. На диаграмме электронной плотности для магния средняя электронная плотность между соседними атомами соответствует при-

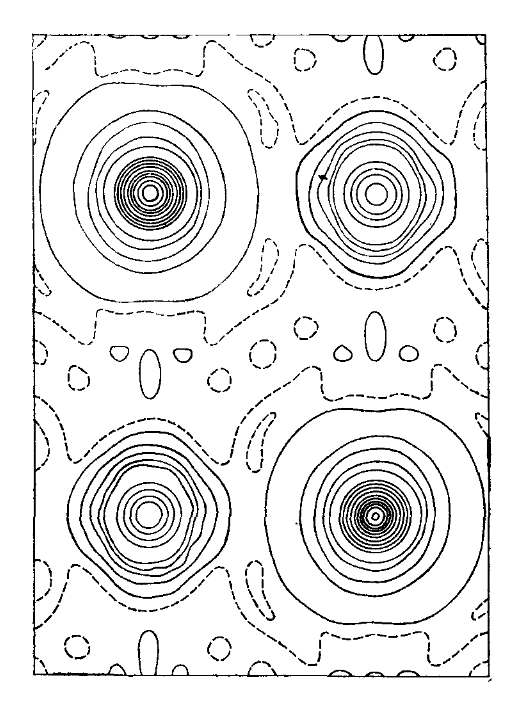


Рис. 61а. Диаграмма распределения электронной плотности для NaCl.

мерно двум электронам. Валентные электроны не принимают участия в вандерваальсовой связи, поэтому в случае твердого аргона, например, мы обнаруживаем нулевую электронную плотность между атомами.

На рис. 63 четыре типа связей представлены вершинами тетраэдра, причем этим типам соответствуют наши четыре примера; тогда ребра тетраэдра символизируют переходы между этими типами связей в твердых телах. Например, в случае висмута накладываются атомные и металлические связи — интерметаллическое соединение

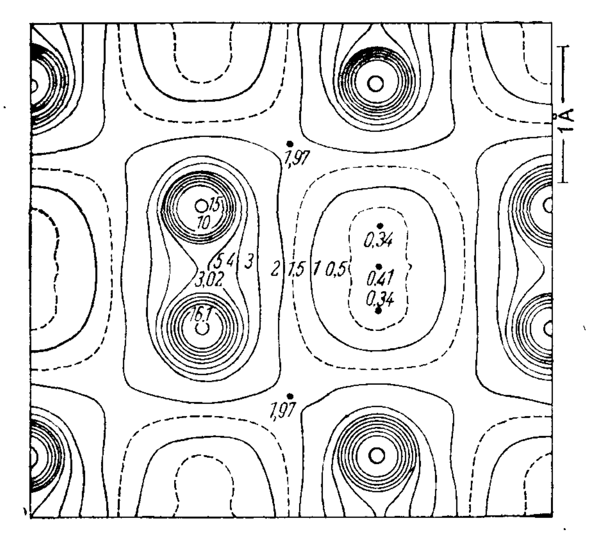


Рис. 61б. Диаграмма распределения электронной плотности для алмаза.

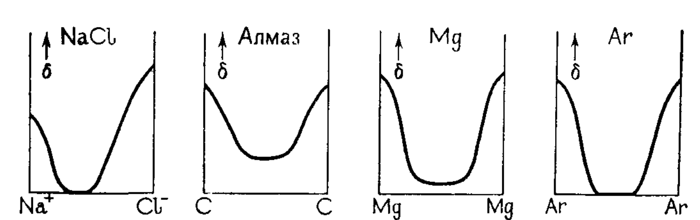


Рис. 62. Изменение электронной плотности в зависимости от расстояния между соседними атомами.

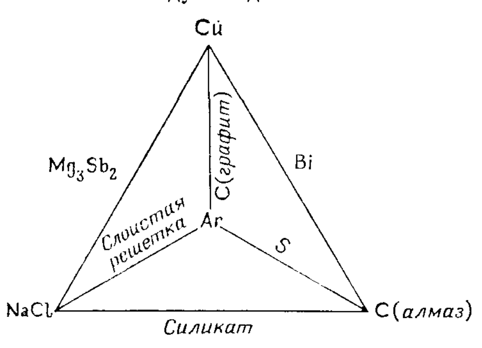


Рис. 63. Типы связей в твердых телах.

Mg_3Sb_2 представляет переход от металлической связи к ионной. В графите слои обладают металлическими свойствами, тогда как между собой они связаны вандерваальсовыми силами. Силикаты образуют особенно типичную переходную форму между ионными и атомными связями (связь SiO имеет примерно на 50% ионный характер). 8-Членное кольцо молекулы серы образовано атомными связями, но отдельные кольца удерживаются вместе благодаря вандерваальсовым силам.

Этот тетраэдр (по Гримму) представляет собой полезную ориентировочную схему. При знакомстве с новым химическим соединением полезно попытаться найти его место на этом тетраэдре.

ЧАСТЬ II

Введение в квантовохимические расчеты

---

1. НОРМИРОВКА И ОРТОГОНАЛИЗАЦИЯ ФУНКЦИЙ СОСТОЯНИЯ

Наличие (или отсутствие) возможности *нормировки* и *ортогонализации* функций имеет огромное значение для квантовохимических расчетов. Известно, что при корпускулярно-статистической интерпретации одноэлектронного состояния величина $|\psi(q)|^2 dq$ *пропорциональна* вероятности того, что электрон можно найти в элементе объема dq. Однако наряду с каждым решением уравнения Шредингера, т. е. с каждой собственной функцией ψ, его решением является также и функция ψ, умноженная на любую постоянную c. При этом c мы можем выбрать так, чтобы выражение $|c \cdot \psi(r)|^2 dq$ было *идентично* указанной выше вероятности. Тогда вероятность того, что электрон находится где-либо в области пространства, в целом доступной для него, равна единице (см. также часть I, гл. 3). Это соотношение

$$\int [c \cdot \psi(r)]^2 \, dq = 1 \qquad (1)$$

называют условием нормировки; оно позволяет определить абсолютное значение *постоянной нормировки* c. Отсутствие знака не имеет значения, так как в физически наблюдаемые и, следовательно, измеряемые величины входит только ψ^2. Как мы увидим ниже, нахождение постоянной нормировки при помощи соотношения (1) всегда является важным шагом при квантовохимических расчетах. Для c справедливо выражение

$$c = \frac{1}{\sqrt{\int \psi^2(r) \, dq}}. \qquad (1a)$$

Большое значение имеет условие *ортогональности*. Оно выполняется, когда для разных функций состояния ψ_a и ψ_b одного электрона (электрон 1) можно записать

$$\int \psi_a(1)\,\psi_b(1)\,dq_1 = 0. \qquad (2)$$

Справедчивость его при принятых предположениях мы сейчас докажем.

Уравнения Шредингера для двух собственных функций ψ_a и ψ_b с собственными значениями E_a и E_b соответственно имеют вид

$$\Delta\psi_a + \frac{2m}{\hbar^2}(E_a - V)\,\psi_a = 0, \qquad (3)$$

$$\Delta\psi_b + \frac{2m}{\hbar^2}(E_b - V)\,\psi_b = 0. \qquad (4)$$

Умножим уравнение (3) на ψ_b, а уравнение (4) на ψ_a, проинтегрируем по всему объему и, наконец, вычтем уравнение (4) из уравнения (3); тогда

$$\int (\psi_b \Delta\psi_a - \psi_a \Delta\psi_b)\,dq = -\frac{2m}{\hbar^2}(E_a - E_b)\int \psi_a\psi_b\,dq. \qquad (5)$$

Теперь покажем, что интеграл в левой части равен нулю. Сначала подействуем оператором в частных производных $\frac{\partial^2}{\partial x^2}$; затем путем интегрирования по частям получим

$$\int\limits_{x=-\infty}^{x=+\infty}\left(\psi_b \frac{\partial^2}{\partial x^2}\psi_a - \psi_a \frac{\partial^2}{\partial x^2}\psi_b\right)dx =$$

$$= \left|\left(\psi_b \frac{\partial}{\partial x}\psi_a - \psi_a \frac{\partial}{\partial x}\psi_b\right)\right|_{-\infty}^{+\infty} -$$

$$-\int\limits_{-\infty}^{+\infty}\left(\frac{\partial\psi_b}{\partial x}\frac{\partial\psi_a}{\partial x} - \frac{\partial\psi_a}{\partial x}\frac{\partial\psi_b}{\partial x}\right)dx.$$

Оба слагаемых равны нулю: для второго это совершенно очевидно, а первое — потому, что мы должны подставить $x \pm \infty$. Но в таком случае $\psi_a(x) = \psi_b(x) = 0$, поскольку вероятность нахождения электрона в бесконечности обра-

щается в нуль. Аналогичные расчеты справедливы для операторов в частных производных $\frac{\partial^2}{\partial y^2}$ и $\frac{\partial^2}{\partial z^2}$; тем самым мы доказали, что левая часть уравнения (5) равна нулю.

Согласно квантовой механике, для встречающихся в квантовой химии операторов с действительными собственными значениями всегда имеет место соотношение

$$\int \psi_b O_p \psi_a dq = \int \psi_a O_p \psi_b dq,$$

которое соответствует выводам, сделанным нами выше. Операторы, для которых оно выполняется, называют «эрмитовыми» операторами. В последующем изложении мы увидим, что ортогональность собственных функций связана с *эрмитовостью* оператора.

Отсюда вытекает, что

$$(E_a - E_b) \int \psi_a \psi_b dq = 0.$$

Мы должны различать два случая: $E_a \neq E_b$ и $E_a = E_b$. Последний случай, который возникает, когда две или более различные собственные функции имеют одинаковую энергию, называют *вырождением*. Естественно, что в первом случае уравнение (2) автоматически выполняется, и функции ортогональны. Во втором случае мы должны сначала *сделать* функции ортогональными, и мы можем это сделать, так как любые линейные комбинации *вырожденных* собственных функций в равной мере являются решениями уравнения Шредингера. Пусть $\psi_a \psi_b dq = c \neq 0$; запишем две новые функции

$$\varphi_a = \psi_a, \qquad \varphi_b = \psi_b - c\psi_a;$$

они ортогональны

$$\varphi_a \varphi_b dq = c - c \int \psi_a^2 dq = 0.$$

Поскольку мы имели дело с нормированными исходными функциями, условия формирования которых мы изучали выше, то непременно $\int \psi_a^2 dq = 1$. Таким образом, мы получили некоторое представление о технике ортогонализации, очень важной для квантовой химии.

Нахождение ортогонального *базисного набора* чаще всего является исходной точкой квантовохимических расчетов, а анализ ортогональности — важнейшим этапом расчета.

Познакомимся еще с одной часто применяемой формой записи. До сих пор мы не делали различий между волновыми функциями и сопряженными с ними комплексными функциями. То, что часто приходится иметь дело с комплексными функциями, стало очевидным еще при решении уравнения Шредингера для атома водорода (см., например, табл. 1).

Введем следующие обозначения:

$$\psi_a = |\psi_a\rangle = |a\rangle,$$
$$\psi_a^* = \langle\psi_a| = \langle a|,$$
$$\int \psi_a^*\psi_b dq = \langle\psi_a|\psi_b\rangle = \langle a|b\rangle,$$
$$\int \psi_a^* O_p \psi_b dq = \langle\psi_a|O_p|\psi_b\rangle = \langle a|O_p|b\rangle.$$

Для последнего интеграла принята также такая форма записи: $(\psi_a, O_p\psi_b)$.

Повторим некоторые уравнения этой главы в новых, *дираковских* обозначениях:

$$(1) \quad \langle c\cdot\psi(r)|c\cdot\psi(r)\rangle = 1,$$
$$(1a) \quad c = \frac{1}{\sqrt{\langle\psi|\psi\rangle}},$$
$$(2) \quad \langle a|b\rangle = 0,$$
$$(5) \quad \langle b|\Delta|a\rangle - \langle a|\Delta|b\rangle = -\frac{2m}{h^2}(E_a - E_b)\langle a|b\rangle.$$

Символику Дирака мы применяем исключительно как удобное сокращение; более глубоко ее можно понять только после изучения специальных химических дисциплин.

Выведенные выше методы ортогонализации легко можно обобщить для решения n-электронной задачи (метод Эрхарда Шмидта). Получаемый при этом набор ортогональных функций характеризует уже отмеченный выше факт, что функции последовательно становятся все сложней и все независимее от первоначальных функций. Современные методы позволяют избежать этого недостатка (метод ортогонализации Пер-Олаф Левдина).

2. ОДНОЭЛЕКТРОННЫЙ АТОМ: ФУНКЦИИ ВОДОРОДА

Мы уже рассчитали при помощи элементарного дифференцирования собственные функции и собственные значения для атома водорода в основном состоянии (часть I, разд. 5.2). Между тем в курсах математики, сопровождающих изучение основ химии, были заложены математические предпосылки для понимания аппарата квантовой химии, поэтому объясним теперь некоторые количественные стороны этой задачи.

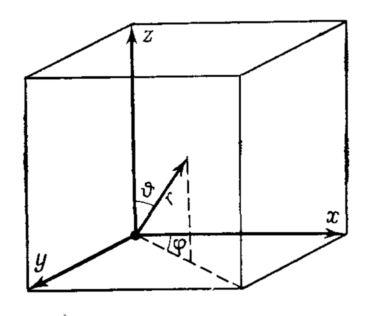


Рис. 1. Связь декартовых и полярных координат.

В разд. 5.2 (часть I) при решении уравнения Шредингера для атома водорода

$$\Delta\psi + \frac{2m}{\hbar^2}\left(E + \frac{e^2}{r}\right)\psi = 0 \tag{1}$$

мы ограничились тем случаем, когда ψ зависит только от r. Теперь снимем это ограничение и поэтому введем полярные координаты (рис. 1), которые связаны с декартовыми координатами следующим образом:

$$z = r\cos\vartheta,$$
$$x = r\sin\vartheta\cos\varphi,$$
$$y = r\sin\vartheta\sin\varphi,$$
$$r^2 = x^2 + y^2 + z^2, \qquad dx\,dy\,dz = r^2 dr \sin\vartheta d\vartheta d\varphi.$$

Рассматривается область, для которой $r = 0 \to \infty$, $\vartheta = 0 \to \pi$, $\varphi = 0 \to 2\pi$; пересчет оператора Лапласа $\Delta\psi$

известен нам из математики. Используя его, можно получить уравнение (1) в полярных координатах

$$\frac{\partial}{\partial r}\left(r^2\frac{\partial\psi}{\partial r}\right)+\frac{1}{\sin^2\vartheta}\frac{\partial^2\psi}{\partial\varphi^2}+\frac{1}{\sin\vartheta}\frac{\partial}{\partial\vartheta}\left(\sin\vartheta\frac{\partial\psi}{\partial\vartheta}\right)+$$
$$+\frac{8\pi^2mr^2}{h^2}\left(E+\frac{e^2}{r}\right)\psi=0. \qquad (2)$$

Это дифференциальное уравнение допускает разделение переменных: решение можно записать в виде произведения радиальной функции и функции, зависящей от углов

$$\psi=R(r)\cdot Y_l^m(\vartheta,\varphi).$$

2.1. Угловая составляющая

Прежде всего рассмотрим шаровые функции Y_l^m, которые являются решениями следующего дифференциального уравнения:

$$\frac{1}{\sin\vartheta}\frac{\partial}{\partial\vartheta}\left(\sin\vartheta\frac{\partial Y_l^m}{\partial\vartheta}\right)+\frac{1}{\sin^2\vartheta}\frac{\partial^2 Y_l^m}{\partial\varphi^2}+l(l+1)Y_l^m=0. \qquad (3)$$

Таблица 1

Нормированные шаровые функции

Шаровая функция	Сокращенное обозначение
$Y_0^0=\frac{1}{2\sqrt{\pi}}$	s
$Y_1^0=\frac{\sqrt{3}}{2\sqrt{\pi}}\cos\vartheta$	p_0
$Y_1^{\pm1}=\frac{\sqrt{3}}{2\sqrt{2\pi}}\sin\vartheta e^{\pm i\varphi}$	$p_{\pm1}$
$Y_2^0=\frac{\sqrt{5}}{4\sqrt{\pi}}(3\cos^2\vartheta-1)$	d_0
$Y_2^{\pm1}=\frac{\sqrt{15}}{4\sqrt{2\pi}}\sin 2\vartheta e^{\pm i\varphi}$	$d_{\pm1}$
$Y_2^{\pm2}=\frac{\sqrt{15}}{4\sqrt{2\pi}}\sin^2\vartheta e^{\pm2i\varphi}$	$d_{\pm2}$

(Вывод приведен в основных математических курсах.) В табл. 1 показаны нормированные шаровые функции вплоть до второго порядка. Здесь $l = 0, 1, 2, 3\ldots$ — квантовое число момента количества движения и $m = l, l-1, l-2, \ldots 0 \ldots -l+2, -l+1, -l$ — магнитное квантовое число. Из приведенных в таблице комплексных функций с одинаковыми значениями l построены

Таблица 2

Нормированные угловые составляющие действительных атомных орбиталей

$s = Y_0^0 = \frac{1}{2\sqrt{\pi}}$	*s*-Орбиталь
$p_z = Y_1^0 = \left(\frac{\sqrt{3}}{2\sqrt{\pi}}\right)\cos\vartheta$ $p_x = \sqrt{\frac{1}{2}}(Y_1^{+1} + Y_1^{-1}) = \left(\frac{\sqrt{3}}{2\sqrt{\pi}}\right)\sin\vartheta\cos\varphi$ $p_y = -\frac{i}{\sqrt{\frac{1}{2}}}(Y_1^{+1} - Y_1^{-1}) = \left(\frac{\sqrt{3}}{2\sqrt{\pi}}\right)\sin\vartheta\sin\varphi$	*p*-Орбитали
$d_{z^2} = Y_2^0 = \left(\frac{\sqrt{5}}{4\sqrt{\pi}}\right)(3\cos^2\vartheta - 1)$ $d_{xz} = \sqrt{\frac{1}{2}}(Y_2^{+1} + Y_2^{-1}) = \left(\frac{\sqrt{15}}{4\sqrt{\pi}}\right)\sin 2\vartheta\cos\varphi$ $d_{yz} = -\frac{i}{\sqrt{\frac{1}{2}}}(Y_2^{+1} - Y_2^{-1}) = \left(\frac{\sqrt{15}}{4\sqrt{\pi}}\right)\sin 2\vartheta\sin\varphi$ $d_{x^2-y^2} = \sqrt{\frac{1}{2}}(Y_2^{+2} + Y_2^{-2}) = \left(\frac{\sqrt{15}}{4\sqrt{\pi}}\right)\sin^2\vartheta\cos 2\varphi$ $d_{xy} = -\frac{i}{\sqrt{\frac{1}{2}}}(Y_2^{+2} - Y_2^{-2}) = \left(\frac{\sqrt{15}}{4\sqrt{\pi}}\right)\sin^2\vartheta\sin 2\varphi$	*d*-Орбитали

действительные линейные комбинации, наиболее часто употребляемые в квантовой химии, например:

$$\frac{1}{\sqrt{2}}(Y_1^{+1}+Y_1^{-1})=\frac{\sqrt{3}}{2\sqrt{\pi}}\sin\vartheta\cos\varphi=\frac{1}{\sqrt{2}}(p_{+1}+p_{-1}). \qquad (4)$$

Так как выражение $r\cdot\sin\vartheta\cos\varphi$ соответствует преобразованной в полярные координаты координате x, эту действительную линейную комбинацию называют p_x-орбиталью; подобным путем получают p_y- и p_z-орбитали. Последние играют основополагающую роль в теории МО Хюккеля. Действительные p- и d-орбитали имеют симметрию, изображенную в части I, разд. 5.3. В табл. 2 приведена сводка угловых зависимостей действительных линейных комбинаций*.

Упражнение

Продемонстрируем в качестве примера нормировку и ортогонализацию действительных d-функций.

а) Нормировка. (Для разнообразия и чтобы показать различные условные обозначения, встречающиеся в литературе, мы применим для функций d_1, d_{-1} и т. д. символы (1), (—1) и т. д. Обратите внимание, что последние уже ортогональны.)

$$\int d_{yz}d_{yz}d\tau=\int\frac{1}{2}[(1)-(-1)][(1)-(-1)]\,d\tau=$$
$$=\frac{1}{2}\int[(1)(1)-(1)(-1)-(-1)(1)+(-1)(-1)]\,d\tau=$$
$$=\frac{1}{2}(1-0-0+1)=1.$$

* Здесь, как и в большинстве учебников изображенные волновые функции атома водорода соответствуют не «правильным» функциям, которые являются комплексными величинами, а рассмотренным выше действительным волновым функциям. При рассмотрении таких свойств системы, которые определяются гамильтонианом (**H**), а не операторами квадрата полного углового момента и компоненты углового момента, можно считать волновые функции действительными. Однако при рассмотрении свойств, зависящих, например, от каких-либо компонент углового момента, необходимо использовать «правильные» орбитали.— *Прим. ред.*

б) Ортогонализация. Из тех же соображений, что и выше, мы используем для записи интегралов *обозначения Дирака:*

$$\int \psi_a^* \psi_b d\tau = \langle \psi_a | \psi_b \rangle = \langle a | b \rangle;$$

$$\langle xy | x^2 - y^2 \rangle = \frac{1}{2} \langle (2) - (-2) | (2) + (-2) \rangle =$$

$$= \frac{1}{2} [\langle 2 | 2 \rangle - \langle -2 | 2 \rangle + \langle 2 | -2 \rangle - \langle -2 | -2 \rangle] =$$

$$= \frac{1}{2} [1 - 0 + 0 - 1] =$$

$$= 0.$$

2.2. Радиальная составляющая

Теперь запишем дифференциальное уравнение, решением которого является радиальная функция; мы получим его, если подставим в уравнение (1) $\varphi = R \cdot Y_l^m$ и используем решение (3):

$$\frac{d^2R}{dr^2} + \frac{2}{r} \frac{dR}{dr} + \left[\frac{8\pi^2 m}{h^2} \left(E + \frac{e^2}{r} \right) - \frac{l(l+1)}{r^2} \right] R = 0.$$

Это дифференциальное уравнение решается при помощи следующих функций (которые при $r \to \infty$ должны превращаться в нуль):

$$R_n^l(\rho) = \rho^l L_{n+l}^{2l+1}(\rho) e^{-\frac{\rho}{2}}.$$

При этом $\rho = \frac{2me^2 r}{n\hbar^2} = \frac{2ar}{n}$ (a было введено в разд. 5.2 части I), а L_{n+l}^{2l+1} — так называемый присоединенный полином Лагерра, который является решением дифференциального уравнения

$$\frac{d^2L}{d\rho^2} + (2l + 2 - \rho) \frac{dL}{d\rho} + (n - l - 1) L = 0$$

при условии, что $n - l - 1$ равно 0 или целому положительному числу; $n = 1, 2, 3 \ldots$ (где $n \geqslant l + 1$), причем n называется главным квантовым числом.

Обобщим эти результаты на «водородоподобные» атомы и ионы с одним *валентным электроном* в рамках одно

электронной модели. Введем эффективный заряд ядра Z' и атомарную единицу длины $a_0 = \frac{1}{a} = \frac{\hbar^2}{me^2}$ — *боровский радиус* (см. разд. 3.2); тогда ρ оказывается равным $\frac{2Z'r}{na_0}$.

Таблица 3

Нормированные одноэлектронные атомные функции

$$1s = e^{-\frac{\rho}{2}}$$

$$2s = (32)^{-\frac{1}{2}}(2-\rho)\,e^{-\frac{\rho}{2}}$$

$$2p_z = (32)^{-\frac{1}{2}}\rho e^{-\frac{\rho}{2}}\cos\vartheta$$

$$2p_x = (32)^{-\frac{1}{2}}\rho e^{-\frac{\rho}{2}}\sin\vartheta\cos\varphi$$

$$2p_y = (32)^{-\frac{1}{2}}\rho e^{-\frac{\rho}{2}}\sin\vartheta\sin\varphi$$

$$3s = (972)^{-\frac{1}{2}}(6-6\rho+\rho^2)e^{-\frac{\rho}{2}}$$

$$3p_z = (648)^{-\frac{1}{2}}(4\rho-\rho^2)e^{-\frac{\rho}{2}}\cos\vartheta$$

$$3p_x = (648)^{-\frac{1}{2}}(4\rho-\rho^2)e^{-\frac{\rho}{2}}\sin\vartheta\cos\varphi$$

$$3p_y = (648)^{-\frac{1}{2}}(4\rho-\rho^2)e^{-\frac{\rho}{2}}\sin\vartheta\sin\varphi$$

$$3d_z^2 = (2592)^{-\frac{1}{2}}\rho^2 e^{-\frac{\rho}{2}}\sqrt{\frac{1}{3}}(3\cos^2\vartheta-1)$$

$$3d_{xz} = (2592)^{-\frac{1}{2}}\rho^2 e^{-\frac{\rho}{2}}\sin 2\vartheta\cos\varphi$$

$$3d_{yz} = (2592)^{-\frac{1}{2}}\rho^2 e^{-\frac{\rho}{2}}\sin 2\vartheta\sin\varphi$$

$$3d_{x^2-y^2} = (2592)^{-\frac{1}{2}}\rho^2 e^{-\frac{\rho}{2}}\sin^2\vartheta\cos 2\varphi$$

$$3d_{xy} = (2592)^{-\frac{1}{2}}\rho^2 e^{-\frac{\rho}{2}}\sin^2\vartheta\sin 2\varphi$$

В табл. 3 приведены нормированные атомные функции для *одноэлектронного атома* [общий коэффициент $\frac{1}{\sqrt{\pi}}\left(\frac{Z'}{a_0}\right)^{-\frac{3}{2}}$ опущен].

Расчет собственных значений по уравнению (2) здесь не дается, так как при квантовохимических расчетах используют прежде всего собственные функции. Собственные значения бывают нужны только для сравнения, а для полуэмпирических оценок чаще всего применяют экспериментальные значения. В разд. 5.3 (часть I) мы вывели формулу $E_n = \frac{1}{n^2}E_1$, которая для одноэлектронного атома с эффективным зарядом ядра Z' преобразовывается в выражение

$$E_n = \frac{1}{n^2}\,\frac{Z'^2e^2}{2a_0}.$$

Точный расчет многоэлектронных атомов (метод Хартри — Фока) выходит за рамки данного курса (здесь будут приведены только некоторые предварительные замечания).

2.3. Переход к многоэлектронным атомам

Мы уже пытались рассматривать водородоподобные атомы с одним валентным электроном путем введения эффективного заряда ядра. Подробное изложение этого вопроса не является целью данного введения. Однако здесь будут коротко описаны два метода расчетов. Первый метод используется в модели самосогласованного поля (ССП) и в вариационной технике. Второй метод использует подход (гл. 4), основанный на теории возмущений. Запишем уравнение Шредингера в форме

$$\mathbf{H}\Psi = E\Psi,$$

где Ψ зависит от координат нескольких электронов, а оператор Гамильтона $\mathbf{H}$ имеет вид

$$\mathbf{H} = -\frac{\hbar^2}{2m}\sum_i \Delta_i + U, \quad \text{где} \quad U = -\sum_i \frac{Z_e^2}{r_i} + \sum_{i>j}\frac{e^2}{r_{ij}}.$$

Складываем и вычитаем член «экранирования» $U_0 = -\sum_i U_\alpha(r_i)$, который в большинстве случаев должен быть по возможности равен $-U$. Тогда можно $U = U_0 + U_1$ расчленить на аддитивный электронный член U_0 и небольшой *возмущающий* член U_1. Теперь в первом приближении можно записать Ψ как антисимметричное произведение одноэлектронных функций. Эта исходная идея возмущений лежит в основе разработанной Слейтером теории атомов и ионов, которая особенно важна для ионов тяжелых металлов и их комплексов.

3. МНОГОЭЛЕКТРОННЫЕ АТОМЫ: МОДЕЛЬ ССП

Если удалить электрон i из многоэлектронного атома, его потенциальная энергия U_i выражается как

$$U_i = -\frac{Ze^2}{r_i} + \sum_{i \neq j} \frac{e^2}{r_{ij}},$$

где r_i — расстояние между ядром и i-м электроном, а r_{ij} — расстояние между i-м и j-м электронами. Второй член, представляющий взаимодействие электронов, приводит к тому, что в данном случае в уравнении Шредингера нельзя разделить переменные. Выход из этой ситуации, чрезвычайно важный для квантовой химии, состоит в том, что переходят к уравнению Шредингера с «настоящим» оператором Гамильтона, который включает указанное выше выражение U_i, но, несмотря на это, используют произведения одноэлектронных функций (*модель независимых частиц*). Тогда в виде решений получают функции, которые снова можно интерпретировать как атомные орбитали. В упрощенной форме эти орбитали содержат наряду с зарядом ядра *константу экранирования*, которая рассчитывается для разных атомов по простым правилам (*слейтеровские орбитали*) (см. ниже).

Ниже коротко рассмотрен ход такого расчета. Мы отрываем один электрон из n-электронной системы и для этого электрона решаем уравнение Шредингера со средним потенциалом, создаваемым другими электронами. Мы не знаем его точно, поэтому сначала применяем для

его расчета одноэлектронные функции состояния. При этом для отдельного электрона получается функция состояния в первом приближении. Эту функцию для электрона 1 вместе с другими уже использованными $n-2$

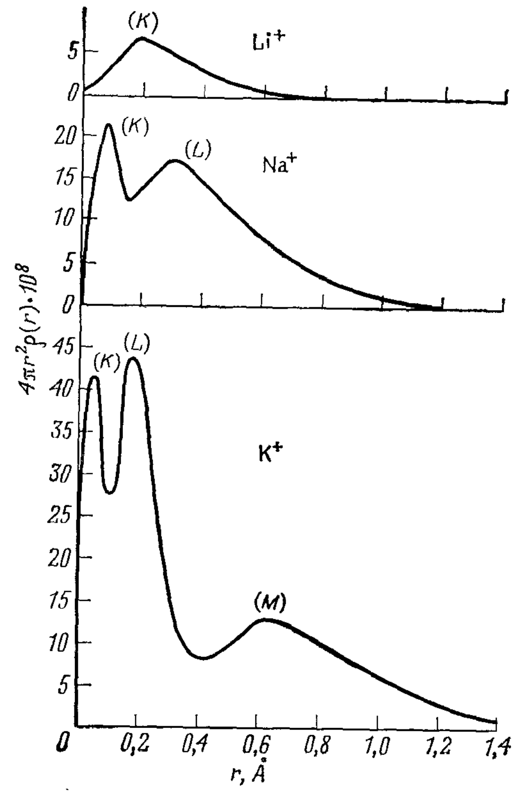


Рис. 2. Радиальная плотность в зависимости от r для ионов Li^+, Na^+, K^+.

функциями применяют для расчета нового, «улучшенного» потенциального поля. С этим последним далее решают уравнение Шредингера для другого отдельного электрона 2. Этот процесс продолжается до тех пор, пока не будет получен полный набор из n «улучшенных» функ-

ций. *Затем снова начинают всю процедуру сначала*, пока не будет получен аналогичный набор. И это повторяется до тех пор, пока новый набор функций уже не будет более отличаться от предыдущего на сколько-нибудь заметную величину. Этот случай называют *самосогласованием*, а итерационный метод — методом *самосогласованного поля* (методом ССП). В этом методе мы можем сохранить классификацию орбиталей на *s*, *p* и *d* и т. д. в предположении, что потенциал ССП сделан сферически

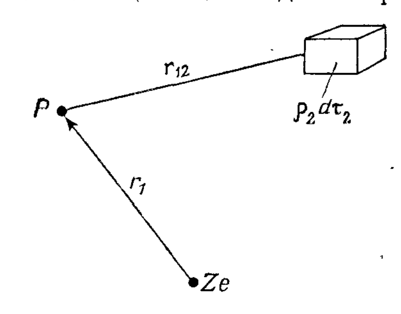


Рис. 3.

симметричным путем усреднения. Естественно, что такой подход также является приближением, требующим, смотря по обстоятельствам, критической оценки. Например, он ближе к истине в случае тяжелых атомов, так как вследствие больших зарядов ядер на поле отдельного электрона при усреднении приходится меньший вес. На рис. 2 показаны радиальные функции плотности, полученные методом ССП по Хартри.

Выведем качественно выражение для потенциала в уравнении Шредингера для одного электрона в методе ССП. Предположим, что электрон 1 временно находится в точке *P* на расстоянии r_1 от ядра (рис. 3). Рассмотрим электронное облако ψ_2^2 электрона 2. Оно создает в небольшом элементе объема $d\tau_2$ на расстоянии r_{12} от точки *P* заряд величиной

$$\rho_2 \cdot d\tau = -e\psi_2^2 d\tau;$$

потенциальная энергия по отношению к заряду $-e$ в точке *P* равна

$$\frac{e^2\psi_2^2}{r_{12}}\, d\tau.$$

Вклад электронного облака ψ^2 в потенциальную энергию получают интегрированием по всему объему

$$e^2 \int \frac{\psi_2^2}{r_{12}}\, d\tau.$$

Далее суммируют все $n - 1$ вклады этого рода:

$$e^2 \sum_{\substack{i=1 \\ i \neq j}}^{n} \int \frac{\psi_i^2}{r_{ij}}\, d\tau,$$

складывают с потенциальной энергией ядра $-\frac{Ze^2}{r}$ и усредняют по всем направлениям. Таким образом, получают исходное выражение для потенциала в методе ССП.

Метод ССП сопряжен с трудоемкими вычислениями, которые чрезмерно возрастают с увеличением n, однако эти трудности можно будет преодолеть с совершенствованием вычислительной техники (см. разд. 5.4).

3.1. Слейтеровские функции

Слейтеру удалось показать, что построенные по простым рецептам и приведенные ниже волновые функции очень хорошо аппроксимируют численные значения, полученные для одного атома методом ССП. В табл. 4 c обозначает эффективный заряд ядра, называемый также орбитальной экспонентой $c = Z' = Z_{эфф} = Z - \sigma$; σ — постоянная экранирования, а N — постоянная нормировки.

Неизвестные σ или c определяют по правилам Слейтера.

а. Подразделение электронов на следующие группы:

1*s*
2*s*, 2*p*
3*s*, 3*p*
3*d*
4*s*, 4*p*
4*d*
4*f*
5*s*, 5*p*

Таблица 4

Слейтеровские функции $\varphi(nl)$ и постоянные нормировки $N_{n,l}$

$\psi(1s) = N_{1s}e^{-cr}$	$N_{1s} = \left(\frac{c^3}{\pi}\right)^{\frac{1}{2}}$
$\psi(2s) = N_{2s}re^{-\frac{cr}{2}}$	$N_{2s} = \left(\frac{c^5}{96\cdot\pi}\right)^{\frac{1}{2}}$
$\psi(3s) = N_{3s}r^2e^{-\frac{cr}{3}}$	$N_{3s} = \left(\frac{2c^7}{5\cdot 3^9\cdot\pi}\right)^{\frac{1}{2}}$
$\psi(2px) = N_{2p}xe^{-\frac{cr}{2}}$	$N_{2p} = \left(\frac{c^5}{32\cdot\pi}\right)^{\frac{1}{2}}$
$\psi(3px) = N_{3p}xre^{-\frac{cr}{3}}$	$N_{3p} = \left(\frac{2c^7}{5\cdot 3^8\cdot\pi}\right)^{\frac{1}{2}}$
$\psi(3d_{xy}) = N_{3d}2xye^{-\frac{cr}{2}}$	$N_{3d} = \left(\frac{c^7}{2\cdot 3^8\cdot\pi}\right)^{\frac{1}{2}}$
$\psi(3d_{x^2-y^2}) = N_{3d}(x^2 - y^2)e^{-\frac{cr}{3}}$	
$\psi(3d_z^2) = N_{3d}\frac{3z^2 - r^2}{\sqrt{3}}e^{-\frac{cr}{3}}$	

б. Для данного электрона σ состоит из следующих вкладов:

1) электроны внешних оболочек, расположенных дальше от ядра, чем оболочка рассматриваемого электрона, не дают вклада;

2) для каждого электрона в той же группе, что и рассматриваемый электрон, устанавливается вклад 0,35 (за исключением $1s$-группы, где он равен 0,3);

3) ближайшая внутренняя оболочка: каждый электрон дает вклад 0,85 (если рассматриваемый электрон принадлежит к s- или p-группе) или 1,00 (если рассматриваемый электрон принадлежит к d- или f-группе);

4) следующие внутренние оболочки: все электроны дают вклад 1,00.

Слейтеровские функции, построенные таким образом, часто используют при квантовохимических расчетах; в последнее время применяют также (см. разд. 5.5.4) функции Гаусса, имеющие форму e^{-ar^2}, так как из их

линейных комбинаций можно построить молекулярные орбитали.

В заключение этой главы следует указать на серьезные недоразумения по поводу распределения заряда в многоэлектронных атомах, которые часто обнаруживаются у студентов. Рассмотрим в качестве примера атом N с тремя $2p$-электронами (p_x, p_y и p_z). Не следует путать симметрию этих орбиталей с симметрией распределения заряда. Последняя характеризуется суммой $\psi^2_{p_x} + \psi^2_{p_y} + \psi^2_{p_z}$, которая равна $\cos^2\varphi\sin^2\vartheta + \sin^2\varphi\sin^2\vartheta + \cos^2\vartheta = 1$. Эта сумма не зависит от ϑ и φ, поэтому можно сделать вывод о сферически симметричном распределении заряда. Это справедливо по отношению ко всем атомам с симметрично заполненными оболочками. Следует отметить, что в sp^3-гибридизованном атоме углерода (см. разд. 6.3.1, часть I) распределение заряда сферически симметричное, а не тетраэдрическое, как часто предполагают вследствие смешения понятий симметрии орбиталей и симметрии распределения заряда.

3.2. Введение атомарных единиц

Для упрощения способов записи квантовохимических соотношений очень удобно использовать атомарные единицы. В качестве единицы длины служит уже введенный выше *радиус Бора* $a_0 = \frac{h^2}{4\pi^2 me^2} = 0{,}52917 \cdot 10^{-8}$ см (называемый в последнее время просто «1 Бор»).

В качестве единиц массы m и заряда e используют массу и заряд электрона; единицей действия служит величина $\hbar = \frac{h}{2\pi} = 1{,}0544 \cdot 10^{-27}$ эрг·с. В качестве еди-

Таблица 5

Соотношение между единицами энергии

	Атомная энергия	эВ	ккал/моль
Атомная энергия	1	27,210	627,71
эВ	$3{,}6752 \cdot 10^{-2}$	1	23,069
ккал/моль	$1{,}5931 \cdot 10^{-3}$	$4{,}3348 \cdot 10^{-2}$	1

ницы энергии выбрана величина $\frac{e^2}{a_0} = 2E_h = 27{,}210$ эВ, т. е. удвоенная энергия ионизации атома водорода; для пересчета единиц энергии полезна табл. 5.

4. ВВЕДЕНИЕ В РАССМОТРЕНИЕ ИОНА H_2^+ МЕТОДОМ МО

Чтобы познакомиться с основами метода МО, мы уже проводили краткое качественное обсуждение уравнения Шредингера для иона H_2^+. Теперь познакомимся с основами количественной трактовки* при помощи приближенного вариационного метода. Преобразуем уравнение (разд. 6.2.4, часть I)

$$\Delta\Psi + \frac{2m}{\hbar^2}\left(E - \frac{e^2}{R} + \frac{e^2}{r_A} + \frac{e^2}{r_B}\right)\Psi = 0 \qquad (1)$$

в форму, обычно применяемую в квантовой химии:

$$\mathbf{H}\Psi = E\cdot\Psi. \qquad (2)$$

Специфика уравнения (1) заключается в особой форм оператора Гамильтона $\mathbf{H}$:

$$\mathbf{H} = -\frac{\hbar^2}{2m}\Delta + \frac{e^2}{R} - \frac{e^2}{r_A} - \frac{e^2}{r_B}. \qquad (3)$$

Умножим уравнение (2) слева [в левой части уравнения (2) стоит оператор!] на Ψ и после интегрирования по всему объему получим следующее выражение для энергии:

$$E = \frac{\int \Psi\mathbf{H}\Psi dv}{\int \Psi^2 dv}. \qquad (4)$$

* При этом для нас принципиально важно *приближение Борна — Оппенгеймера*: движение ядра и электронов должно быть разделимым, чтобы каждому данному положению ядра соответствовала определенная энергия электронов. Вследствие относительно большой массы ядра ошибка очень невелика (например, по ван Флеку, для H_2^+ она составляет $< 0{,}0075$ эВ). Эмпирическое правило для порядков величин энергий переходов дает следующие значения: электронные переходы, 10^0—10^1 эВ; колебательные переходы, 10^{-1} эВ; торсионные переходы, 10^{-2} эВ; вращательные переходы, 10^{-3} эВ.

Мы представили Ψ в виде линейной комбинации действительных атомных орбиталей ψ_A и ψ_B. Чтобы можно было воспользоваться вариационным исчислением, введем в качестве варьируемых параметров коэффициенты линейных комбинаций (вместо Ψ, ψ_A, ψ_B запишем ψ, φ_A, φ_B)

$$\psi = c_A\varphi_A + c_B\varphi_B. \qquad (5)$$

Запишем условие минимизации E

$$\frac{\partial E}{\partial c_A} = \frac{\partial E}{\partial c_B} = 0.$$

Сначала подставим уравнение (5) в уравнение (4); тогда

$$E = \frac{\int (c_A\varphi_A + c_B\varphi_B)\,\mathbf{H}\,(c_A\varphi_A + c_B\varphi_B)\,dv}{\int (c_A\varphi_A + c_B\varphi_B)^2\,dv}.$$

При умножении получим

$$E = \frac{c_A^2\int \varphi_A\mathbf{H}\varphi_A dv + 2c_Ac_B\int \varphi_A\mathbf{H}\varphi_B dv + c_B^2\int \varphi_B\mathbf{H}\varphi_B dv}{c_A^2\int \varphi_A^2 dv + 2c_Ac_B\int \varphi_A\varphi_B dv + c_B^2\int \varphi_B^2 dv}.$$

Введем следующие сокращения и обозначения:

$\int \varphi_A\mathbf{H}\varphi_B dv = H_{AB} = \beta_{AB}$—резонансный интеграл;

$\int \varphi_A\mathbf{H}\varphi_A dv = H_{AA} = \alpha_A$—кулоновский интеграл;

$\int \varphi_A\varphi_B dv = S_{AB}$—интеграл перекрывания.

Имеем

$$E = \frac{c_A^2 H_{AA} + 2c_Ac_BH_{AB} + c_B^2 H_{BB}}{c_A^2 S_{AA} + 2c_Ac_BS_{AB} + c_B^2 S_{BB}}. \qquad (6)$$

Запишем частную производную по c_A и приравняем ее к нулю

$$\frac{1}{2}\frac{\partial E}{\partial c_A} = \frac{(c_AH_{AA} + c_Ac_BH_{AB})\left(c_A^2 S_{AA} + 2c_Ac_BS_{AB} + c_B^2 S_{BB}\right)}{\left(c_A^2 S_{AA} + 2c_Ac_BS_{AB} + c_B^2 S_{BB}\right)^2} -$$

$$- \frac{\left(c_A^2 H_{AA} + 2c_Ac_BH_{AB} + c_B^2 H_{BB}\right)(c_AS_{AA} + c_BS_{AB})}{\left(c_A^2 S_{AA} + 2c_Bc_AS_{AB} + c_B^2 S_{BB}\right)^2} = 0.$$

Умножим на выражение, стоящее в знаменателе в скобках, проведем сокращение и приведение подобных членов с учетом уравнения (6) и получим:

$$c_A(H_{AA}-ES_{AA})+c_B(H_{AB}-ES_{AB})=0. \qquad (7а)$$

При проведении аналогичной процедуры с $\frac{\partial E}{\partial c_B}=0$ получаем

$$c_A(H_{AB}-ES_{AB})+c_B(H_{BB}-ES_{BB})=0. \qquad (7б)$$

Полученная система линейных однородных уравнений (*вековых уравнений*) имеет нетривиальные решения только тогда, когда обращается в нуль определитель, составленный из коэффициентов. Учитывая условие нормировки ($S_{AA}=S_{BB}=1$) и тот факт, что здесь $\alpha_A = \alpha_B \equiv \alpha$, имеем

$$\begin{vmatrix} \alpha-E & \beta_{AB}-ES_{AB} \\ \beta_{AB}-ES_{AB} & \alpha-E \end{vmatrix}=0.$$

Отсюда следует два решения:

$$E_S=\frac{\alpha+\beta_{AB}}{1+S_{AB}} \quad \text{и} \quad E_{AS}=\frac{\alpha-\beta_{AB}}{1-S_{AB}}. \qquad (8)$$

Коэффициенты c_A и c_B определяют подстановкой E_S или E_{AS} в уравнения (7). Если, кроме того, учесть, что ψ_S и ψ_A должны быть нормированы, то для симметричного решения

$$c_A=c_B=\frac{1}{\sqrt{2(1+S_{AB})}}$$

и для антисимметричного решения

$$c_A=-c_B=\frac{1}{\sqrt{2(1-S_{AB})}}.$$

Физический смысл полученных таким образом решений мы уже обсуждали на стр. 102.

Расчет необходимых интегралов выходит за рамки данного курса. Мы сообщаем здесь только результат. Для этого запишем в атомарных единицах для $\hbar$, m и e оператор Гамильтона (3)

$$\mathbf{H}=-\frac{1}{2}\Delta-\frac{1}{r_A}-\frac{1}{r_B}+\frac{1}{R} \qquad (9)$$

и уравнения для разделенных атомов водорода А и В

$$\left(-\frac{1}{2}\Delta-\frac{1}{r_A}\right)|1s_A\rangle = E_H|1s_A\rangle,$$
$$\left(-\frac{1}{2}\Delta-\frac{1}{r_B}\right)|1s_B\rangle = E_H|1s_B\rangle. \qquad (10)$$

При этом $|1s_A\rangle = |1s_B\rangle = \varphi_A = \varphi_B$ обозначают нормированные функции основных $1s$-состояний атомов водорода (см. табл. 3); E_H — соответствующие им значения энергии. Введем еще следующие обозначения интегралов:

$$J_{AA}=\int\varphi_A\left(-\frac{1}{r_B}\right)\varphi_A dv = \langle 1s_A \left| -\frac{1}{r_B} \right| 1s_A\rangle,$$
$$J_{AB}=\int\varphi_A\left(-\frac{1}{r_B}\right)\varphi_B dv = \langle 1s_A \left| -\frac{1}{r_B} \right| 1s_B\rangle.$$

Подставим эти соотношения в уравнения (8):

$$E_S=E_H+\frac{1}{R}+\frac{J_{AA}+S_{AB}}{1+S_{AB}},$$
$$E_{AS}=E_H+\frac{1}{R}+\frac{J_{AA}-J_{AB}}{1-S_{AB}}.$$

Таким образом, для расчета энергии нам нужны следующие три интеграла: J_{AA}, J_{AB} и S_{AB}. Результаты вычисления интегралов мы позаимствуем из соответствующих литературных источников. Чтобы обеспечить связывание, слагаемое в E_S, состоящее из интегралов, должно компенсировать член $\frac{1}{R}$, характеризующий кулоновское отталкивание двух ядер. Результаты расчета интегралов таковы:

$$S_{AB}=e^{-R}\left(1+R+\frac{R^2}{3}\right),$$
$$J_{AA}=-\frac{1}{R}[1-e^{-2R}(1+R)],$$
$$J_{AB}=-e^{-R}(1+R).$$

На рис. 4 показаны кривые энергии для симметричного и антисимметричного состояний, полученные при помощи этих интегралов.

Мы получили энергию, составляющую 60% экспериментального значения энергии связи $E - E_H$ (64,1 ккал/моль). Улучшение нашего очень простого подхода (увеличение числа варьируемых параметров, введение эффективных зарядов ядер) приводит к превосходному совпадению. Так, Финкельштейну и Горовицу в 1928 г. путем вариации величины Z удалось прийти к энергии связи в 51,9 ккал/моль и даже получить правильное равновесное расстояние — 1,06 Å. Промежуточные значения эффективного заряда ядер, между 1 и 2, можно пояснить следующим образом. Реализуется определенное промежуточное состояние между случаем с очень большим межъядерным расстоянием (при котором эффективно действует только один заряд, $Z \approx 1$) и случаем объединенного ядра ($Z = 2$). На рис. 5 показана зависимость $Z_{эфф}$ от расстояния между ядрами (в атомарных единицах). Для равновесного расстояния получают значение $Z_{эфф} = 1{,}24$.

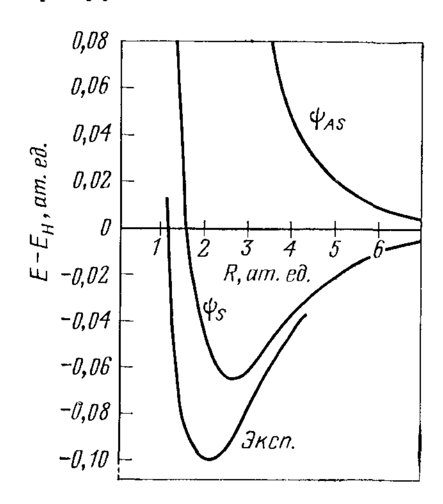


Рис. 4. Энергия H_2^+ как функция межъядерного расстояния.

Дальнейшим усовершенствованием (Дикинсон) является такой вполне допустимый прием, как использо-

вание вместо сферически симметричных 1s-функций атома водорода, гораздо более близких к реальности функций типа

$$\varphi_{A(B)} = \varphi_{A(B)} + \lambda x \varphi_{A(B)}$$

(где ось x расположена вдоль связи A—B, а λ — варьируемый параметр), которые учитывают, если это необхо-

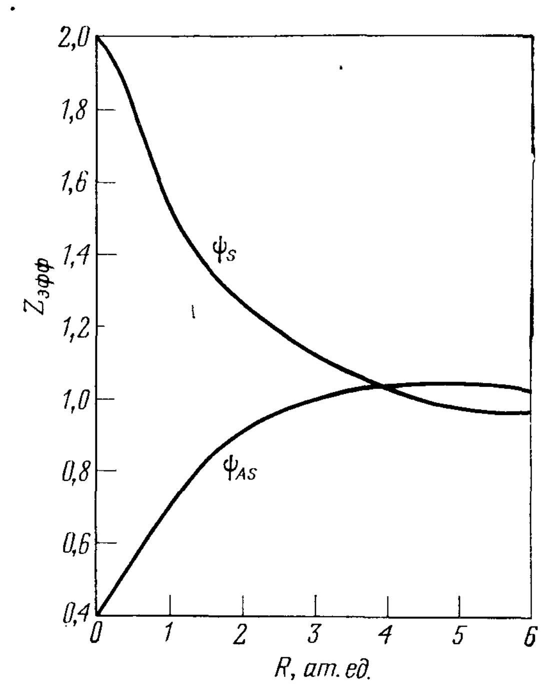


Рис. 5. **Зависимость** эффективного заряда ядра от расстояния **между ядрами для** иона H_2^+ в методе МО [*Coulson C. A.*, Trans. Faraday Soc., **33**, 1479 (1937)].

димо, поляризующее влияние других ядер. И действительно, такой путь приводит практически к экспериментальным значениям, или к величинам, которые получаются при точном расчете; трактовка последнего здесь еще преждевременна. Первый точный расчет иона H_2^+

принадлежит Хиллерaac (1931); она использовала эллиптические координаты ($r_A \pm r_B$, азимутальный угол относительно R), а также подход ЛКАО (Барроу, 1927).

Из этого не следует, однако, что варьировать можно только линейные параметры, как это делается в методе ЛКАО. Так, например, в 1935 г. Джеймс показал, что очень хороших результатов можно достичь, используя функцию

$$\psi = e^{-c_1 (r_A + r_B)} [1 + c_2 (r_A - r_B)^2]$$

с двумя варьируемыми параметрами c_1 и c_2.

4.1. Запрет пересечения

Добавим еще одно замечание общего характера, относящееся к энергиям, которые находят при помощи вариационного метода ЛКАО в виде функций межъядерных расстояний. Исходя из вековых уравнений (7), обозначим E_A и E_B энергии, соответствующие функциям φ_A и φ_B:

$$E_A = \frac{\int \varphi_A \mathbf{H} \varphi_A d\tau}{\int \varphi_A^2 d\tau}, \qquad E_B = \frac{\int \varphi_B \mathbf{H} \varphi_B d\tau}{\int \varphi_B^2 d\tau}. \tag{11}$$

В предположении, что функции нормированы, из уравнений (7) получаем

$$\begin{aligned} c_A (E_A - E) + c_B (H_{AB} - ES_{AB}) &= 0, \\ c_A (H_{AB} - ES_{AB}) + c_B (E_B - E) &= 0. \end{aligned} \tag{12}$$

Решая каждое уравнение относительно $\frac{c_A}{c_B}$, получаем далее следующее квадратное уравнение:

$$(E - E_A)(E - E_B) - (H_{AB} - ES_{AB})^2 = 0. \tag{13}$$

Рассмотрим его левую часть $f(E)$ и построим график, предполагая, что $E_A < E_B$ (рис. 6). Независимо от конкретных значений E_A, E_B, H_{AB} и S_{AB} приходим к следующему общему результату: оба значения E, полученные при помощи вариационного метода ЛКАО, т. е. нули функции $f(E)$ лежат *ниже*, чем E_A, и *выше*, чем E_B.

Следствием этого оказывается очень важное для двухатомных молекул явление: если рассмотреть E_A и E_B как функции R (последний входит в **H** в виде $\frac{1}{R}$), то получается зависимость, изображенная схематически на рис. 7 [$E(R)$ — пунктирная кривая].

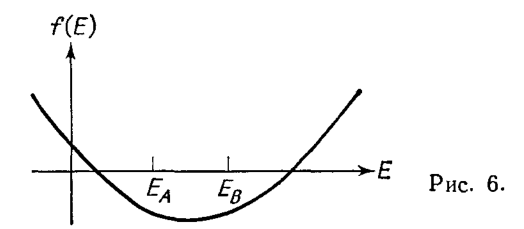


Рис. 6.

Если теперь предположить, что при изменении R при определенном его значении может наступить такая ситуация, когда $E_A = E_B$ и далее $E_B < E_A$, то при этом

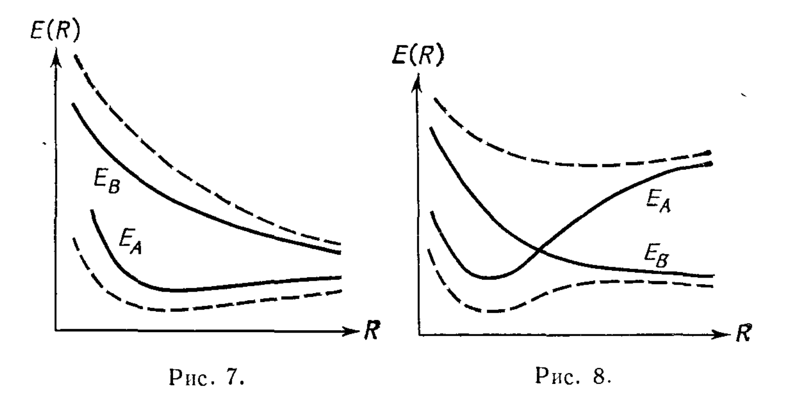


Рис. 7. Рис. 8.

кривые E_A и E_B пересекутся, тогда как кривые $E = f(R)$ по-прежнему не пересекаются (рис. 8). Это составляет сущность важного *правила непересечения* (*запрет пересечения*). (Заметим еще, что это правило справедливо только тогда, когда φ_A и φ_B обнаруживают определенные свойства симметрии — это условие станет понятным после изучения теории групп.) Запрет пересечения играет большую роль при анализе диссоциации молекул.

4.2. Максимальное перекрывание

Анализ вековых уравнений (7) позволяет получить еще одну характеристику метода МО ЛКАО, имеющую общий характер, к которой мы придем здесь чисто качественно. Сравнивая уравнения (9) и (10), можно сделать вывод, что молекулярный оператор Гамильтона и атомные операторы Гамильтона для области пространства обоих отдельных атомов подобны. Это означает, что E_A и E_B близки энергиям отдельных атомов. Перепишем уравнения (2) в форме

$$\begin{gathered}(E_A - E) + \frac{c_B}{c_A}(H_{AB} - ES_{AB}) = 0,\\ (H_{AB} - ES_{AB}) + \frac{c_B}{c_A}(E_B - E) = 0.\end{gathered} \tag{14}$$

Теперь покажем, что метод ЛКАО имеет смысл только тогда, когда E_A и E_B не слишком различаются. Предположим, что $E_A \ll E_B$, тогда по уравнению (11) и $\varphi_A \ll \varphi_B$. Отсюда следует, что S_{AB}, H_{AB} и квадратичный член в уравнении (13) также становятся малыми. Но тогда в уравнении (13) либо величина $E - E_A$, либо величина $E - E_B$ должна быть также мала. Что отсюда следует? Рассмотрим первый случай (для второго справедливо аналогичное рассуждение) и подставим в уравнение (13) для E значение E_A (за исключением только первого члена в скобках, иначе он обращается в нуль). После преобразований получим

$$E = E_A - \frac{(H_{AB} - E_A S_{AB})^2}{E_B - E_A}$$

и соответственно (15)

$$E = E_B + \frac{(H_{AB} - E_B S_{AB})^2}{E_B - E_A}.$$

Из подстановки первого уравнения (15) в первое уравнение (14) следует, что

$$\frac{c_B}{c_A} = \frac{-(H_{AB} - E_A S_{AB})}{E_B - E_A}.$$

Это отношение при наших допущениях очень мало, поэтому из первоначально принятого предположения, что $E_A \ll E_B$, вытекает, что $c_B \ll c_A$. Следовательно, в этом случае МО ЛКАО почти равны АО φ_A и подход ЛКАО не имеет смысла. Такие рассуждения правомерны, если с самого начала известно, что H_{AB} и S_{AB} очень малы вследствие незначительного перекрывания φ_A и φ_B (например, из-за большого удаления атомов друг от друга или *несоответствия* симметрии). Это приводит к принципу *максимального перекрывания и соответствия симметрии*, которые имеют эвристически большое значение для расчетов методом МО.

4.3. Теорема вириала, баланс энергии при образовании молекулы

Необходимо еще кратко остановиться на балансе энергии при образовании иона H_2^+. Часто обсуждается вопрос, что является причиной химической связи: изменение кинетической *или* потенциальной энергии электронов. Однако здесь нет альтернативы, так как в квантовой механике также справедлива одна из важных теорем классической механики — теорема вириала. Она гласит, что в равновесном состоянии при определенном кулоновском потенциале между средней кинетической энергией T и средней потенциальной энергией V существует следующая взаимосвязь:

$$T = -\frac{1}{2} V.$$

Поскольку $E = T + V$, полную энергию можно выразить как через T, так и через V:

$$E = -T,$$

$$E = \frac{V}{2}.$$

Следовательно, когда наступает связывание, т. е. снижается полная энергия (по сравнению с энергией разделенных атомов), то падает потенциальная энергия и (в известном смысле автоматически) возрастает кинети-

ческая энергия (рис. 9). Почти во всех учебниках эти изменения V и T объясняются следующим образом. Как показано в разд. 6.2.4, за увеличение плотности заряда между ядрами ответственна особая форма связывающей волновой функции МО (член $+2\psi_A\psi_B$, который до-

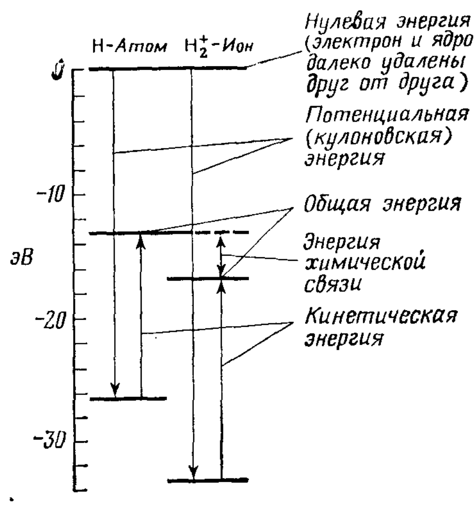


Рис. 9. Кинетическая и потенциальная энергия атома водорода и иона H_2^+.

бавляется к «классической» плотности заряда $\psi_A^2 + \psi_B^2$, что и символизирует «интерференцию» атомных функций, или «популяцию перекрываний»). Это явление считается непосредственной причиной снижения V (компенсация отталкивания ядер) и увеличения T. Однако, по Рюденбергу, эта точка зрения неверна. Напротив, «интерференция» приводит к характерному уменьшению T. В этом можно убедиться, руководствуясь рис. 30 (часть I), если вспомнить, что энергия T пропорциональна $\frac{\partial^2\psi}{\partial q^2}$ и, следовательно, при выравнивании седловины у ψ^2 между ядрами интерференция может падать. Равновесные значения E, V и T, отвечающие «вириальному состоянию»,

соответствуют более низкой энергии E вследствие «сжатия» всей молекулы (с сильным уменьшением V или увеличением T).

5. АНТИСИММЕТРИЯ И КОНФИГУРАЦИИ НА ПРИМЕРЕ МОЛЕКУЛЫ H_2. СРАВНЕНИЕ МЕТОДОВ МО И ВС

Мы познакомились с простейшими приближенными методами решения многоэлектронной задачи, которые применяют в квантовой химии. Ниже будет показано, как возникают различия между методами МО и ВС вследствие своеобразного учета принципа Паули, т. е. требования антисимметричности, а также при каких условиях результаты обоих методов становятся идентичными.

Запишем антисимметричную двухэлектронную пространственную функцию с нормировочным коэффициентом c

$$\psi = c\,[\varphi_1(1)\,\varphi_2(2) - \varphi_2(1)\,\varphi_1(2)],$$

где c определяется равным $\frac{1}{\sqrt{2}}$ из условия $\langle \psi \mid \psi \rangle = 1$ (гл. 1). (В случае пространственных атомных функций при $i = 1$, 2 функции φ_i должны быть уже нормированы, например водородоподобные функции.) Запишем ψ в виде определителя:

$$\psi = \frac{1}{\sqrt{2}} \begin{vmatrix} \varphi_1(1) & \varphi_1(2) \\ \varphi_2(1) & \varphi_2(2) \end{vmatrix}.$$

В общем случае антисимметричная нормированная многоэлектронная функция записывается в виде определителя Слейтера

$$\psi(1,2,\ldots,n) = \frac{1}{\sqrt{n!}} \begin{vmatrix} \varphi_1(1) & \varphi_2(1)\ldots\varphi_n(1) \\ \varphi_1(2) & \varphi_2(2)\ldots\varphi_n(2) \\ \cdots & \cdots \\ \varphi_1(n) & \varphi_2(n)\ldots\varphi_n(n) \end{vmatrix}.$$

Теперь мы сразу видим, что если используют одноэлектронные функции φ_i (как это здесь и предполагается), то антисимметрия идентична принципу Паули. Действительно, две функции такого рода (орбитали) не могут

быть одинаковыми (они должны отличаться по меньшей мере одним квантовым числом), так как определитель с двумя равными столбцами обращается в нуль.

Чтобы из орбиталей путем включения спинов построить спин-орбитальные и затем полные слейтеровские определители, исследуем свойства симметрии возможных двухэлектронных спиновых функций. Если оба спина равны, можно сразу же привести две простые симметричные спиновые функции:

$$\chi_1 = \alpha(1)\,\alpha(2),$$
$$\chi_2 = \beta(1)\,\beta(2).$$

При различных спиновых функциях мы должны снова построить линейные комбинации, чтобы получить симметричные или антисимметричные функции. Так, например, функция

$$\chi_3 = \frac{1}{\sqrt{2}}[\alpha(1)\,\beta(2) + \alpha(2)\,\beta(1)]$$

— симметричная спиновая функция, тогда как функция

$$\chi_4 = \frac{1}{\sqrt{2}}[\alpha(1)\,\beta(2) - \alpha(2)\,\beta(1)]$$

антисимметрична.

Таким образом, мы имеем три симметричные функции χ_1, χ_2, χ_3 и одну антисимметричную функцию χ_4. Вычисление z-компонент полного спина $S_z(s_z = +{}^1/_2$ для α, $s_z = -{}^1/_2$ для $\beta)$ дает

$$\chi_1\colon\quad S_z = +1,$$
$$\chi_2\colon\quad S_z = -1,$$
$$\chi_3\colon\quad S_z = 0,$$
$$\chi_4\colon\quad S_z = 0.$$

При этом χ_1, χ_2 и χ_3 образуют триплетное состояние с полным спиновым квантовым числом $S = 1$ и с $S_z = +1$, -1, 0, а χ_4 — синглетное состояние с $S = 0$ и $S_z = 0$.

Построение спин-орбиталей для молекулы зависит от применяемого приближенного метода. Как раз в этом отношении методы МО и ВС различаются весьма существенно. Поясним это на примере молекулы водорода H_2.

5.1. Рассмотрение молекулы H_2 в методе МО, конфигурационное взаимодействие

В данном случае отправной точкой служит рассмотренное выше решение одноэлектронного уравнения Шредингера для иона H_2^+, который представляет собой готовый ядерный остов, совпадающий по структуре с молекулой H_2. В качестве метода решения для этого «репрезентативного» уравнения Шредингера мы использовали вариационное исчисление и получили (в ядерных координатах) одно симметричное (ψ_S) и одно антисимметричное решения (ψ_A):

$$\psi_S = \frac{1}{\sqrt{2(1+S_{AB})}}(\varphi_A + \varphi_B),$$

$$\varphi_A = \frac{1}{\sqrt{2(1-S_{AB})}}(\varphi_A - \varphi_B).$$

В данном случае двухатомной молекулы с симметрией $D_{\infty h}$ общепризнанны также обозначения ψ_g и ψ_u. Индексы «g» (четное) и «u» (нечетное) характеризуют поведение при инверсии (см. стр. 113).

Обе еще «свободные от спина» молекулярные орбитали «заселяют» далее с учетом принципа Паули электронами с определенными спиновыми функциями, что равносильно требованию построения антисимметричных полных молекулярных функций Ψ. Антисимметричными являются следующие шесть комбинаций, которые мы будем называть *конфигурациями* (заселение начинаем с энергетически наиболее низкого ψ_S-состояния, для спинов α и β применяем индексы «+» и «—» соответственно):

$$1)\ \Psi_1 = \psi_S^+\psi_S^- = \frac{1}{\sqrt{2}}\begin{vmatrix} \psi_S(1)\alpha(1) & \psi_S(2)\alpha(2) \\ \psi_S(1)\beta(1) & \psi_S(2)\beta(2) \end{vmatrix} =$$

$$= \psi_S(1)\,\psi_S(2)\cdot\chi_4 =$$

$$= \frac{1}{\sqrt{2}}\psi_S(1)\,\psi_S(2)\,[\alpha(1)\,\beta(2) - \alpha(2)\,\beta(1)];$$

$$2)\ \Psi_2 = \psi_A^+\psi_A^- = \frac{1}{\sqrt{2}}\begin{vmatrix} \psi_A(1)\alpha(1) & \psi_A(2)\alpha(2) \\ \psi_A(1)\beta(1) & \psi_A(2)\beta(2) \end{vmatrix} =$$

$$= \frac{1}{\sqrt{2}}\psi_A(1)\,\psi_A(2)\,[\alpha(1)\,\beta(2) - \alpha(2)\,\beta(1)];$$

3) $$\Psi_3=\overset{+}{\psi_S}\overset{+}{\psi_A}=\frac{1}{\sqrt{2}}\begin{vmatrix}\psi_S(1)\alpha(1) & \psi_S(2)\alpha(2)\\ \psi_A(1)\alpha(1) & \psi_A(2)\alpha(2)\end{vmatrix}=$$
$$=\frac{1}{\sqrt{2}}\cdot[\psi_S(1)\psi_A(2)-\psi_S(2)\psi_A(1)]\,\alpha(1)\,\alpha(2);$$

4) $$\Psi_4=\overset{-}{\psi_S}\overset{-}{\psi_A}=\frac{1}{\sqrt{2}}\begin{vmatrix}\psi_S(1)\beta(1) & \psi_S(2)\beta(2)\\ \psi_A(1)\beta(1) & \psi_A(2)\beta(2)\end{vmatrix}=$$
$$=\frac{1}{\sqrt{2}}\cdot[\psi_S(1)\psi_A(2)-\psi_S(2)\psi_A(1)]\,\beta(1)\,\beta(2);$$

5) $$\Psi_5=\overset{+}{\psi_S}\overset{-}{\psi_A}+\overset{-}{\psi_S}\overset{+}{\psi_A}=\frac{1}{\sqrt{2}}\begin{vmatrix}\psi_S(1)\alpha(1) & \psi_S(2)\alpha(2)\\ \psi_A(1)\beta(1) & \psi_A(2)\beta(2)\end{vmatrix}+$$
$$+\frac{1}{\sqrt{2}}\begin{vmatrix}\psi_S(1)\beta(1) & \psi_S(2)\beta(2)\\ \psi_A(1)\alpha(1) & \psi_A(2)\alpha(2)\end{vmatrix}=$$
$$=\frac{1}{\sqrt{2}}\cdot[\psi_S(1)\psi_A(2)-\psi_A(1)\psi_S(2)]\,[\alpha(1)\beta(2)+\alpha(2)\beta(1)];$$

6) $$\Psi_6=\overset{+}{\psi_S}\overset{-}{\psi_A}-\overset{-}{\psi_S}\overset{+}{\psi_A}=\frac{1}{\sqrt{2}}\begin{vmatrix}\psi_S(1)\alpha(1) & \psi_S(2)\alpha(2)\\ \psi_A(1)\beta(1) & \psi_A(2)\beta(2)\end{vmatrix}-$$
$$-\frac{1}{\sqrt{2}}\begin{vmatrix}\psi_S(1)\beta(1) & \psi_S(2)\beta(2)\\ \psi_A(1)\alpha(1) & \psi_A(2)\alpha(2)\end{vmatrix}=$$
$$=\frac{1}{\sqrt{2}}\cdot[\psi_S(1)\psi_A(2)+\psi_A(1)\psi_S(2)]\,[\alpha(1)\beta(2)-\alpha(2)\beta(1)].$$

В случае конфигураций 5 и 6 нам приходится иметь дело с линейными комбинациями, поскольку определители $\overset{+}{\psi_S}\overset{-}{\psi_A}$ или $\overset{-}{\psi_S}\overset{+}{\psi_A}$ нельзя разложить в произведения пространственной и спиновой функций. Конфигурации 1 и 2 симметричны в пространственных координатах и образуют синглетные состояния, так как их следует комбинировать с χ_4. Конфигурации 3, 4 и 5 с антисимметричными пространственными функциями составляют три компоненты триплетного состояния; Ψ_6 — синглетное состояние.

При простой трактовке МО ограничиваются только Ψ_1 как основным состоянием. При углубленном рассмотрении учитывают также и конфигурацию Ψ_2 (при расчете основного состояния не смешивайте *состояние и конфи-*

гурацию!) для того, чтобы далее снова применить вариационный метод к линейной комбинации конфигураций. Такой анализ называют методом *конфигурационного взаимодействия* (КВ). Конфигурации 3, 4, 5 и 6 исключают из рассмотрения основного состояния по соображениям симметрии, которые здесь не объясняются.

Еще раз остановимся на последовательности важнейших этапов при рассмотрении двухатомной молекулы в простом методе МО.

1) Решение одноэлектронного уравнения Шредингера с жестким ядерным остовом; нахождение молекулярных орбиталей с определенной пространственной симметрией и их энергий.

2) Антисимметризация по отношению к перестановкам координат электронов путем составления конфигураций («заселение молекулярных орбиталей»).

5.2. Рассмотрение молекулы H_2 в рамках метода ВС, ионные состояния

В основном мы уже познакомились с этим методом в разд. 6.2 (часть I). Атомные функции атома водорода были обозначены ψ_a и ψ_b. Здесь же, как и при рассмотрении методом МО, мы будем использовать символы φ_A и φ_B. Следует отметить, что еще до рассмотрения уравнения Шредингера в электронных координатах мы построили симметричную и антисимметричную пространственные функции:

$$\varphi_A(1)\,\varphi_B(2)+\varphi_A(2)\,\varphi_B(1),$$
$$\varphi_A(1)\,\varphi_B(2)-\varphi_A(2)\,\varphi_B(1).$$

Однако при последовательной трактовке ВС не ограничиваются только приведенными выше функциями. Например, можно построить простые симметричные пространственные функции

$$\varphi_A(1)\,\varphi_A(2), \qquad \varphi_B(1)\,\varphi_B(2).$$

Что означают эти функции? Когда оба электрона локализованы на одном ядре, осуществляется чисто ионное состояние, т. е. $[H_{A\ominus}^{\ominus}]^-[H_B]^+$ или $[H_A]^+[H_{B\ominus}^{\ominus}]^-$. Анализируя построенные пространственные функции в ме-

тоде ВС, мы видим уже формальное их подобие с пространственными функциями в методе МО, конфигурации 1—6 (см. предыдущий раздел). Только теперь конфигурациям метода МО, в котором слейтеровские определители были построены из функций молекулярных орбиталей ψ_S или ψ_A, соответствуют комбинации метода ВС с определителями, сформированными из атомных функций φ_A или φ_B. Это означает, что возможные антисимметричные комбинации из пространственных и спиновых функций — здесь их тоже шесть — соответствуют состояния с электронами, локализованными на определенных атомах. Таким образом, в методе ВС в некоторой степени будут заселены и *атомные орбитали*, тогда как в трактовке МО речь идет о молекулярных орбиталях, распространяющихся на всю молекулу и обнаруживающих определенную пространственную симметрию. Слейтеровские определители, принадлежащие следующим шести полным функциям Φ_1 — Φ_6 метода ВС, формально полностью соответствуют определителям Ψ_1 — Ψ_6 метода МО (вместо ψ_A или ψ_S следует писать φ_A или φ_B):

1) $\Phi_1 = \overset{+}{\varphi}_A \overset{-}{\varphi}_A$;

2) $\Phi_2 = \overset{+}{\varphi}_B \overset{-}{\varphi}_B$;

3) $\Phi_3 = \overset{+}{\varphi}_A \overset{+}{\varphi}_B$;

4) $\Phi_4 = \overset{-}{\varphi}_A \overset{-}{\varphi}_B$;

5) $\Phi_5 = \overset{+}{\varphi}_A \overset{-}{\varphi}_B + \overset{-}{\varphi}_A \overset{+}{\varphi}_B$;

6) $\Phi_6 = \overset{+}{\varphi}_A \overset{-}{\varphi}_B - \overset{-}{\varphi}_A \overset{+}{\varphi}_B$.

В то время как в простом методе МО слейтеровский определитель Ψ_1 соответствует основному состоянию, очевидно, что здесь к основному состоянию следует отнести Φ_6, как мы это уже объясняли при обсуждении молекулы H_2 в методе ВС (Гайтлер — Лондон); Φ_1 и Φ_2 — чисто ионные состояния.

Решение уравнения Шредингера с Φ_6 в качестве пространственной составляющей было проведено Гайтлером и Лондоном. Основное отличие от метода МО можно объяснить следующим образом. Здесь мы сталкиваемся с многоэлектронной задачей, точное решение которой практически недостижимо. Причиной этого служит член, учитывающий взаимодействие электронов $\frac{e^2}{r_{12}}$ в операторе Гамильтона, вследствие чего уравнение Шредингера-

ра уже нельзя разделить по переменным. В качестве приближенного метода Гайтлер и Лондон использовали метод возмущений, в котором взаимодействие электронов воспринимается как некоторое *возмущение*. Как мы уже упоминали ранее, в разд. 6.2, часть I, этот метод дает выражение для энергии, состоящее из определенных интегралов. Здесь мы не можем объяснять ход расчета; он намного сложнее, чем последовательность вычислений при решении одноэлектронной задачи.

Важнейшие этапы рассмотрения двухатомной молекулы в методе ВС таковы:

1) заселение атомных орбиталей и антисимметризация по отношению к перестановкам координат электронов;

2) решение двухэлектронного уравнения Шредингера при помощи приближенного метода (метод возмущений).

Учет «ионных термов» (Вайнбаум) значительно улучшает значение предсказываемой теоретически энергии связи — до 4,10 эВ (тогда как простой подход Гайтлера — Лондона дает значение 3,14 эВ, экспериментальное значение 4,747 эВ). Наиболее точный расчет, выполненный до сих пор (Колос и Рутан, 1960), дает практически полное совпадение между теорией и экспериментом; получено также правильное равновесное расстояние между ядрами, равное 0,74 Å, тогда как простой подход Гайтлера — Лондона приводит к значению 0,87 Å.

5.3. Сравнение методов МО и ВС

Рассмотрим пространственные составляющие функций Ψ_1 и Φ_6 без нормировочных коэффициентов

$$\Psi_1\colon\ \psi_S(1)\,\psi_S(2) = [\varphi_A(1) + \varphi_B(1)]\,[\varphi_A(2) + \varphi_B(2)] =$$
$$= \varphi_A(1)\,\varphi_B(2) + \varphi_A(2)\,\varphi_B(1) + \varphi_A(1)\,\varphi_A(2) + \varphi_B(1)\,\varphi_B(2),$$
$$\Phi_6\colon\ \varphi_A(1)\,\varphi_B(2) + \varphi_A(2)\,\varphi_B(1).$$

Легко видеть, что пространственные составляющие будут идентичны, если к Φ_6 присоединить оба ионных терма Φ_1 и Φ_2:

$$\Phi_6 + \Phi_1 + \Phi_2\colon\ \varphi_A(1)\,\varphi_B(2) + \varphi_A(2)\,\varphi_B(1) +$$
$$+ \varphi_A(1)\,\varphi_A(2) + \varphi_B(1)\,\varphi_B(2).$$

Другими словами, волновые функции в методах МО и ВС становятся одинаковыми, когда в методе ВС учитывают ионные состояния. Это можно выразить утверждением, что функции МО полностью делокализованы и вместе с тем охватывают и «ионное» распределение электронов. В действительности (и мы уже упоминали об этом в разд. 6.2, часть I) истине соответствует какое-то промежуточное состояние между Ψ_1 и Φ_6: ионные члены имеют значительно меньший вес.

Так, функция

$$\varphi_A(1)\varphi_B(2)+\varphi_A(2)\varphi_B(1)+\lambda[\varphi_A(1)\varphi_A(2)+\varphi_B(1)\varphi_B(2)] \quad (1)$$

дает наилучшее приближенное решение при $\lambda \approx 0{,}2$.

Но мы можем также получить функцию типа Φ_6 в результате конфигурационного взаимодействия Ψ_1 и Ψ_2 (без учета нормировки), что можно легко показать путем умножения. Если записать условие в виде

$$[\varphi_A(1)+\varphi_B(1)][\varphi_A(2)+\varphi_B(2)]-$$
$$-\tau[\varphi_A(1)-\varphi_B(1)][\varphi_A(2)-\varphi_B(2)]$$

и частично исключить «ионные» составляющие, можно получить выражение, эквивалентное функции (1). Здесь τ служит в известном смысле мерой конфигурационного взаимодействия. При равновесном расстоянии λ и τ приблизительно равны (с учетом нормировки), хотя τ немного меньше. Эти обстоятельства можно интерпретировать несколько иначе. В разд. 6.2.1 (часть I) мы уже объясняли подробно, что именно со структурой и симметрией функций Φ_1 и Φ_2 связан тот факт, что отсутствие корреляции Ферми оказывается электростатически невыгодным благодаря соотношению потенциалов (одноцентровая система). Описание такой ситуации сводится к тому, что не учитывается взаимодействие корреляции Ферми и электростатической корреляции. Эти соотношения позволяют нам сказать, что, рассматривая конфигурационные взаимодействия в методе МО, мы тем самым учитываем корреляцию электронов.

Чрезмерный акцент на делокализацию, т. е. недостаточный учет корреляции электронов при простой МО-формулировке Ψ_1 для молекулы H_2, становится особен-

но заметным при больших межъядерных расстояниях R, так как λ и τ — функции R. В то время как λ сильно уменьшается с увеличением R (рис. 10), τ при этом растет. Это следует учитывать при квантовомеханическом исследовании кинетики реакций, причем в данном случае простой МО-трактовки Ψ_1 явно недостаточно.

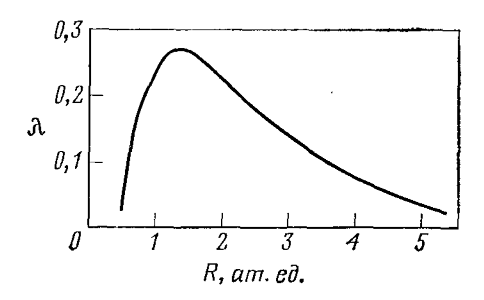


Рис. 10. Зависимость весового фактора λ от межъядерного расстояния.

При сравнении двух рассматриваемых методов в применении к бо́льшим молекулам, содержащим более чем два электрона, было установлено, что решение многоэлектронного уравнения Шредингера в рамках метода ВС неизмеримо сложнее. Напротив, на базе метода МО удалось найти путь учета взаимодействия электронов при помощи весьма изящного и продуктивного метода. Речь идет об уже упомянутом в гл. 3 методе *самосогласованного поля Хартри — Фока* (метод ССП). Комбинация этого метода с методом МО ЛКАО, разработанная Рутаном, и представляет собой метод МО ССП ЛКАО, наиболее распространенный в настоящее время из всех квантовохимических методов (его детальное изложение выходит за рамки данного курса).

5.4. Перспективы развития

Начинающему химику, который познакомился теперь с элементарными понятиями квантовой химии, по-видимому, не повредит знакомство с путями развития, названиями и понятиями современных так называемых методов

ab initio квантовой химии, несмотря на то, что введению в эти методы должно предшествовать специальное изучение теоретической химии и они не входят в программу данного курса, который претендует только на роль «мостика» к теоретической химии.

Метод ССП Хартри — Фока, примененный Рутаном к молекулам в варианте МО ЛКАО, составляет в настоящее время ядро квантовой химии и является эталоном для всех методов, отличных от методов ab initio, т. е. таких методов, которые используют эмпирические параметры, например метод Хюккеля. Трудность заключается в том, что для больших молекул, содержащих много электронов, непомерно возрастают вычислительные затраты. Это происходит по следующим причинам. Если исходят из набора n функций (*«n-мерный базис»*), то число интегралов, подлежащих вычислению, сильно возрастает. Особенно увеличивается число двухэлектронных одно- и многоцентровых интегралов типа $\langle\psi_a(1)\,\psi_b(2)\left|\frac{1}{r_{12}}\right|\psi_c(1)\,\psi_d(2)\rangle$, которые появляются вследствие учета взаимодействия между электронами. (Выше приведен двухэлектронный четырехцентровый интеграл; если $a = b = c = d$, имеет место двухэлектронный одноцентровый интеграл и т. д.) Число таких интегралов возрастает примерно как n^4! Кроме того, вычисление самих трех- и четырехцентровых интегралов требует относительно большого расчетного времени. Например ЭВМ, способная выполнять $\sim$100 000 операций в секунду, на расчет $\sim 10^6$ интегралов требует приблизительно 10 часов; для полного расчета ab initio молекулы нафталина в настоящее время необходимо примерно 2000 часов машинного времени.

Тем не менее дальнейшее развитие ab initio квантовой химии представляет собой важную задачу, так как усовершенствованные компьютеры будущего будут затрачивать на расчеты значительно меньшее время. Существенно также достижение оптимального соотношения между затратами машинного времени и точностью. Укажем некоторые возможности в этой области. Например, если исходят из слейтеровского базиса АО (см. гл. 3), то точность можно увеличить не только путем расширения ба-

зиса, т. е. подключением возбужденных АО, но и при помощи вариации орбитальной экспоненты $c = Z - \sigma$. Наконец, значительную пользу приносит введенное Боем использование в качестве базисных функций Гаусса, в которых вместо экспоненциальных составляющих слейтеровских функций выступают функции типа $e^{-\alpha r^2}$. Идея заключается в том, что произведение двух гауссовых функций, центрированных в точках A и B пространства, дает гауссову функцию, которая центрирована в *одной* точке C. Тем самым четырехцентровый интеграл удается превратить в двухцентровый. Разумеется, что для достижения той же точности, что и с обычными функциями, требуется больший базисный набор.

Какова точность расчетов методом МО ССП? Вследствие различий в точности оценки полной энергии и энергии связи, которые были наглядно пояснены в разд. 6.2 (часть I), расчеты методом ССП для небольших молекул дают очень точные значения полной энергии, но гораздо менее точные значения энергии диссоциации. (*Пример*. Расчет методом ССП молекулы HF с $1s$-, $2s$- и $2p$-орбиталями, определенными по правилам Слейтера, приводит к полной энергии —99,48 ат. ед. и к энергии диссоциации 1,37 эВ. Экспериментальные значения равны —100,53 ат. ед. и 6,08 эВ соответственно.) Причина этого заключается в том, что в приближении Хартри — Фока еще не учитываются полностью электронные корреляции, как это понятно из модели, кратко описанной в гл. 3. Корреляция Ферми, которую включает приближение Хартри — Фока, вследствие антисимметризации относится только к электронам с одинаковыми спинами. Было разработано несколько полезных методов учета энергии корреляции. Упомянем только метод КВ, кратко рассмотренный в разд. 5.3. Упоминание о современных усилиях в области возможно более полного учета энергии корреляций выводит нас, в нашей первой ориентировочной прогулке по современным квантовохимическим исследованиям, в некотором роде на «самый передний участок фронта».

В заключение этой прогулки убедимся при помощи иллюстрации еще и в том, что расчеты ab initio не являются для практической химии неким чужеродным

делом, не имеющим особого значения. Десятилетиями эмпирическая теория химической связи безуспешно пыталась выразить количественно полярность атомной связи (в то время как с качественной точки зрения это понятие оказалось весьма плодотворным, см. разд. 6.3.6, часть I).

Современная квантовая химия в основном решила эту задачу, как можно видеть по диаграммам Бадера и Кэйда с сотр. Эти авторы исходили из расчетов Хартри —Фока и использовали одноэлектронные функции плотности $P(1)$, которые для n-электронной функции состояния Ψ определяются следующим образом:

$$P(1) = n \int \Psi^2 ds_1 d\tau_2 d\tau_3 \ldots d\tau_n.$$

Интегрирование проводят по спиновым координатам электрона 1 и по пространственным и спиновым координатам всех других электронов. Величина $P(1)dv_1$ выражает вероятность того, что электрон независимо от положения и спинов всех других электронов попадает в элемент объема dv_1. Важно отметить, что в приближении Хартри — Фока $P(1)$ не зависит от исходного базисного набора АО и поэтому дает реальную, не зависящую существенно от модели картину распределения заряда в молекуле. Это открывает новую перспективу сближения *абстрактной* расчетной теории и классической *наглядной* химической символики.

Сущность химической связи в молекуле, например в N_2, заключается в различном распределении заряда для молекулы и для двух несвязанных атомов N, находящихся на равновесном расстоянии; это различие и обусловливает энергетическую стабилизацию. Следовательно, если начертить контурную диаграмму распределения электронной плотности, мы получим *точную и наглядную* картину того, что в действительности происходит при связывании. Такие диаграммы для молекулы N_2 и гетерополярной молекулы LiF приведены на рис. 11 и 12.

Мы видим, что в случае молекулы N_2 заряд симметрично распределен между обоими ядрами, но в то же время происходит поляризация заряда на «внешних сторонах». Напротив, в случае молекулы LiF приращение заряда

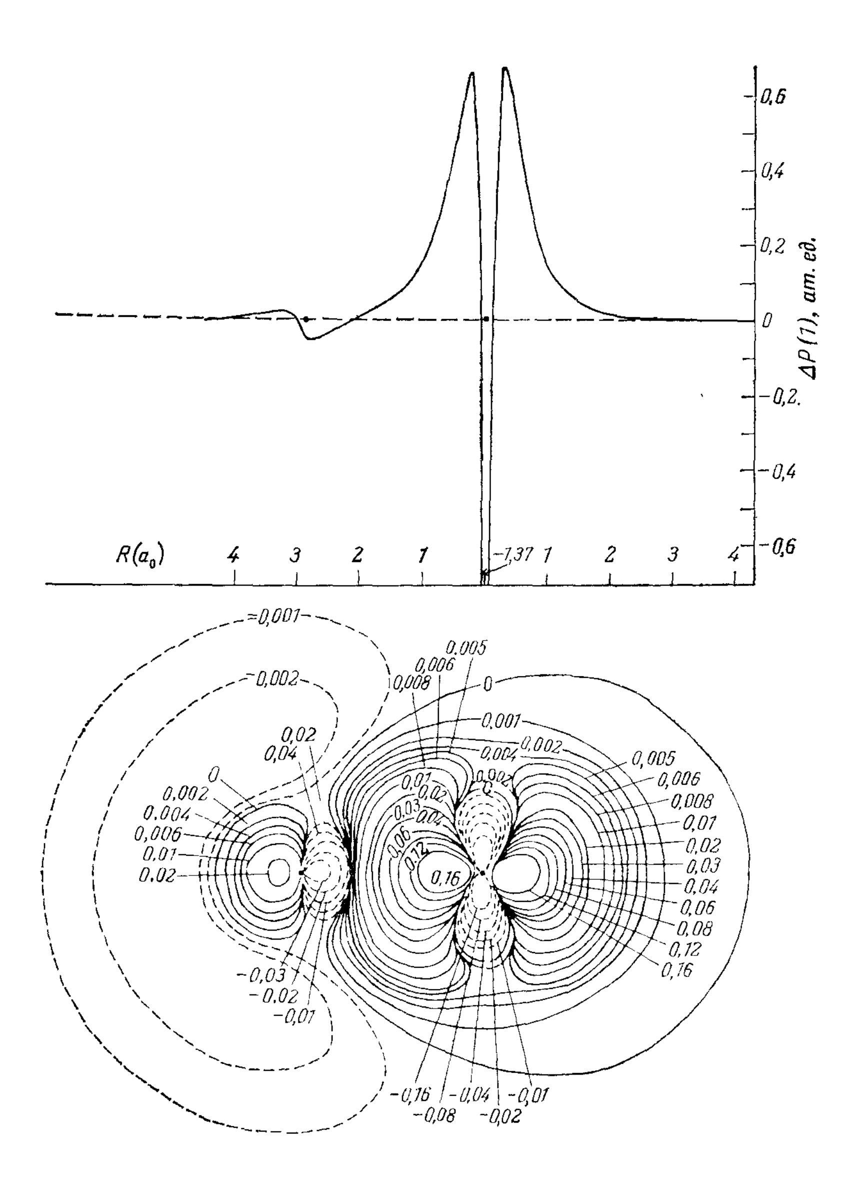


Рис. 11. Диаграмма распределения электронной плотности и профиль ее сечения (вверху) для LiF на основании расчетов по Хартри—Фоку [взято из *Bader*, *Henneker*, *Cade*, J. chem. physics, **46**, 3381 (1967)].

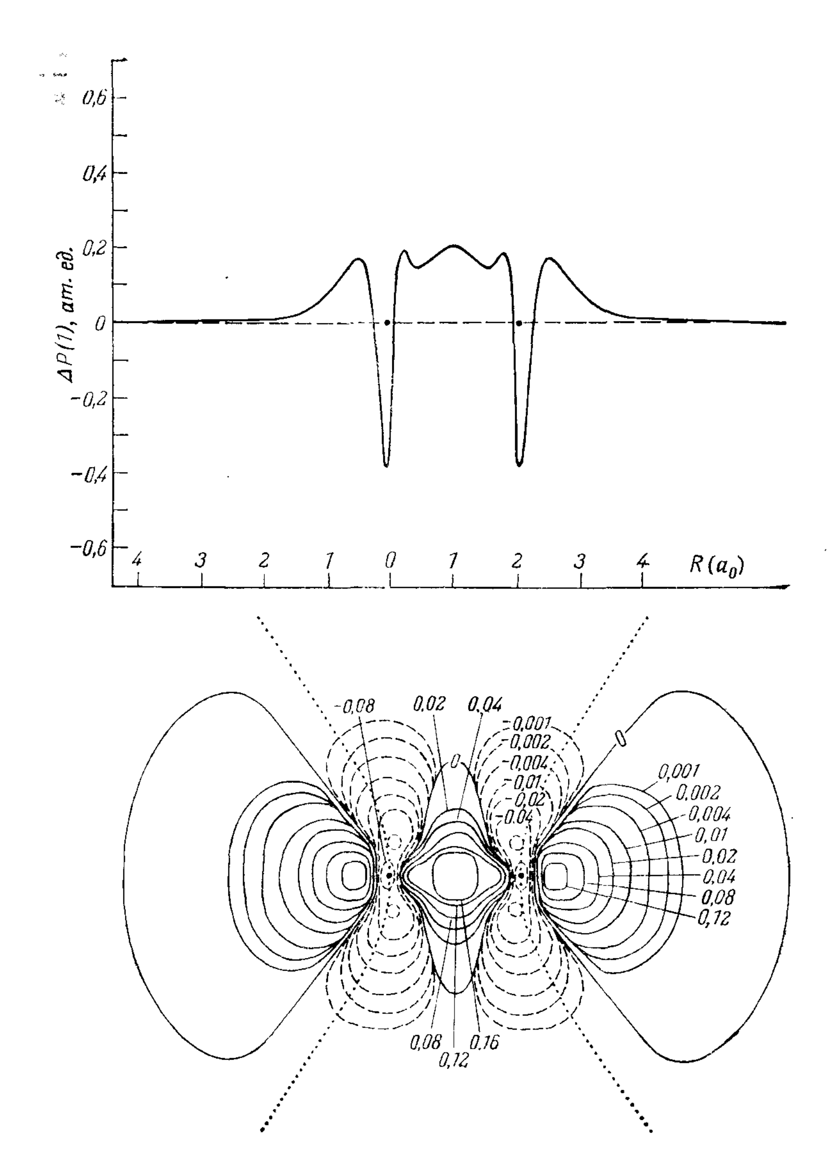


Рис. 12 Диаграмма распределения электронной плотности и профиль ее сечения (вверху) для N_2 на основании расчетов по Хартри—Фоку [взято из *Bader*, *Henneker*, *Cade*, J. chem. physics, **46**, 3381 (1967)].

почти полностью сконцентрировано у ядра атома фтора. Профили сечения на рис. 11 и 12 представляют это еще более наглядно. Такие диаграммы в структурной химии впервые подтвердили представления, которые ранее были обусловлены только интуицией химиков. Они опровергают также консервативные взгляды на практическое значение квантовой химии.

6. МОДЕЛЬ МОХ (МЕТОД МО ХЮККЕЛЯ)

6.1. Введение, этилен

Краткое наглядное пояснение электронной структуры этилена оказалось полезным еще при обсуждении двойной связи (разд. 6.3.2, часть I). Этилен и многие другие органические молекулы с сопряженными двойными связями можно рассматривать при помощи очень упрощенного метода МО — метода МО Хюккеля (МОХ). В основе метода лежит следующее. Многие физические свойства рассматриваемых соединений, особенно электронные спектры, а также магнитные свойства и дипольные моменты, определяются в основном π-связями, образованными p_z-электронами атомов углерода. Эти делокализованные связи распространяются в большей или меньшей степени на всю молекулу, и это обстоятельство хорошо соответствует модели метода МО. Таким образом, метод МОХ учитывает *только* эти π-электроны.

Рассмотрим некоторые примеры использования метода МОХ и рассчитаем молекулы этилена и бутадиена, т. е. системы с 2 и 4 π-электронами. 2π-Электронная система этилена с двумя атомами углерода обрабатывается аналогично расчету МО для молекулы H_2.

Прежде всего укажем все упрощающие предположения, введенные Хюккелем.

1. Интегралы перекрывания S_{mn}. Для краткости пронумеруем атомы углерода в молекуле (например, так: $\overset{1}{C}H_2{=}\overset{2}{C}H_2$, $\overset{1}{C}H_2{=}\overset{2}{C}H{-}\overset{3}{C}H{=}\overset{4}{C}H_2$) и обозначим атомные p_z-орбитали $\langle 1|$, $\langle 2|$ и т. д., в общем виде — $\langle n|$, $\langle m|$ и т. д. Тогда должно быть справедливо следующее соотношение: $S_{mn} = \langle m | n \rangle = \delta_{mn}$ (δ_{mn} — дельта Кро-

некера, которая равна 1, если $m = n$, и равна 0, если $m \neq n$).

Таким образом, хюккелевские АО должны быть в нулевом приближении нормированы и ортогональны (*ортонормированы*).

2. *Кулоновские интегралы* H_{mm}. Их обозначают $\langle m | \mathrm{H} | m \rangle = \alpha$ и предполагают, что они одинаковы для всех атомов одного типа, например для всех атомов углерода. В данном случае мы не учитываем особенности структуры оператора Гамильтона, поскольку в простом подходе МОХ интегралы не вычисляются, а подбираются полуэмпирически, например с использованием «энергии делокализации» (разд. 6.2). (Некоторые примеры для ароматических молекул: $\alpha_C \approx -11{,}0$ эВ, $\alpha_N \approx \approx -12{,}5$ эВ, $\alpha_O \approx -14{,}0$ эВ.)

3. *Резонансные интегралы* H_{mn}. Для них в нулевом приближении предполагают, что

$H_{mn} = \langle m | \mathbf{H} | n \rangle = \beta$, если m и n—соседние атомы;

$H_{mn} = \langle m | \mathbf{H} | n \rangle = 0$, если m и n—несоседние атомы;

Пример значения, используемого для нормальных π-связей: $\beta_{CC} \approx \beta_{CN} \approx \beta_{CO} \approx -2{,}4$ эВ ≈ -18 ккал).

С принятием этих существенных упрощений вариационная задача для этилена, полностью аналогичная такой задаче для системы H_2, сводится к простому вековому определителю (варьируемые параметры линейной комбинации мы нумеруем здесь c_1 и c_2) вида

$$\begin{vmatrix} \alpha - E & \beta \\ \beta & \alpha - E \end{vmatrix} = 0.$$

Разделив каждый его член на β и подставив $x = \frac{\alpha - E}{\beta}$, получим

$$\begin{vmatrix} x & 1 \\ 1 & x \end{vmatrix} = x^2 - 1 = 0,$$

где $x = \pm 1$, т. е. $E_1 = \alpha + \beta$ и $E_2 = \alpha - \beta$.

Подставляя $x = +1$ в вековые уравнения

$$xc_1 + c_2 = 0,$$
$$c_1 + xc_2 = 0,$$

получим $c_1 = c_2$, а нормировка молекулярной функции $\Psi = c_1 \langle 1 | + c_2 \langle 2 |$ дает $c_1^2 + c_2^2 = 1$ (так как $\langle m | n \rangle = \delta_{mn}$).

Если провести также преобразования с $x = -1$, то мы придем к собственным функциям, соответствующим собственным значениям E_1 и E_2 (которые называют также собственными векторами). Таким образом, мы имеем две молекулярные орбитали:

$$\Psi_1 = \frac{1}{\sqrt{2}} (\langle 1 | + \langle 2 |) \quad \text{с} \quad E = \alpha + \beta,$$

$$\Psi_2 = \frac{1}{\sqrt{2}} (\langle 1 | - \langle 2 |) \quad \text{с} \quad E = \alpha - \beta.$$

Величина β — отрицательная, поэтому Ψ_1 оказывается более стабильной МО; разность между этой и следующей МО составляет 2β. Заселение МО электронами осуществляют в соответствии с принципом Паули.

6.2. Бутадиен ($\overset{1}{C}$—$\overset{2}{C}$—$\overset{3}{C}$—$\overset{4}{C}$), молекулярные диаграммы

Распространение выведенных выше правил построения вековых уравнений на задачу с N атомами дает формулу

$$c_n (H_{nn} - ES_{nn}) + \sum_{n \neq m} c_m (H_{mn} - ES_{mn}) = 0,$$
$$n = 1,2,3 \ldots N. \qquad (1)$$

С учетом упрощающих предположений Хюккеля из выражения (1) получим следующий вековой определитель:

$$\left| (\alpha - E) + \sum_{n \neq m} \beta_{mn} \right|,$$

причем $\beta_{mn} = \begin{matrix} \beta & \text{для} & m = n \pm 1 \\ 0 & \text{для} & m \neq n \pm 1. \end{matrix}$

Следовательно, в случае бутадиена вековой определитель имеет вид

$$\begin{vmatrix} x & 1 & 0 & 0 \\ 1 & x & 1 & 0 \\ 0 & 1 & x & 1 \\ 0 & 0 & 1 & x \end{vmatrix} = 0.$$

Теперь можно заметить, что вид векового определителя зависит от геометрии и нумерации ядерного остова, т. е. от его «топологии». Поэтому матрицы, соответствующие этим определителям, называют также *топологическими матрицами*. (Упрощение этих матриц возможно с помощью теории групп). Рассмотрим простую вековую задачу четвертого порядка. Имеем четыре вековых уравнения

$$\begin{aligned} xc_1 + c_2 \qquad\qquad &= 0; \\ c_1 + xc_2 + c_3 \qquad &= 0; \\ c_2 + xc_3 + c_4 &= 0; \\ c_3 + xc_4 &= 0. \end{aligned}$$

В результате последовательного элиминирования коэффициентов путем разложения определителя в ряд получим уравнение

$$x^4 - 3x^2 + 1 = 0;$$

его *решения*: $x = \pm 1{,}62$ и $x = \pm 0{,}62$. Отсюда получается следующая схема МО-термов (или МО-уровней):

$$\begin{array}{lll} \psi_4 & \text{—} & -1{,}62\beta + \alpha \\ \psi_3 & \text{—} & -0{,}62\beta + \alpha \\ \psi_2 & \uparrow\downarrow & +0{,}62\beta + \alpha \\ \psi_1 & \uparrow\downarrow & +1{,}62\beta + \alpha \end{array}$$

Для полной энергии π-электронов получаем выражение

$$E_\pi = 2\,(1{,}62 + 0{,}62)\,\beta + 4\alpha = 4{,}47\beta + 4\alpha.$$

[Для двух изолированных двойных связей (см. этилен) мы получили бы $4\alpha + 4\beta$; величина $0{,}47\beta$ — *энергия делокализации.*]

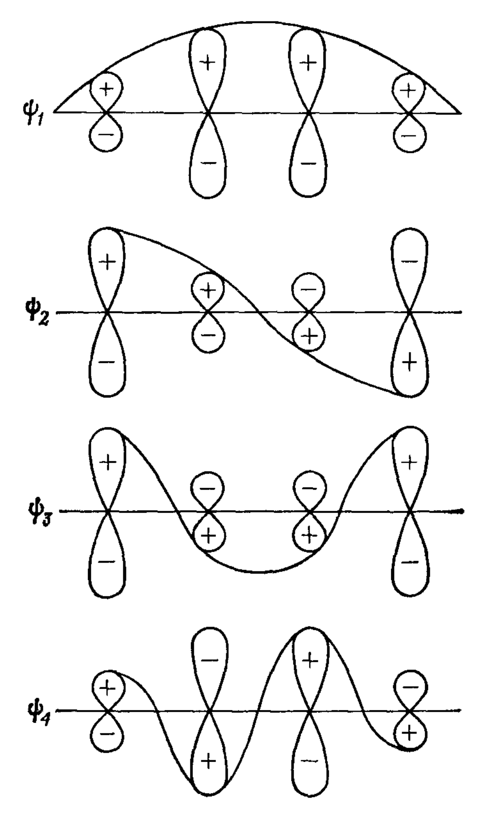


Рис. 13. Схематическое представление МО бутадиена.

Расчет собственных векторов. Подстановка корней в вековые уравнения приводит к дробям $\frac{c_2}{c_1}$, $\frac{c_3}{c_1}$, $\frac{c_4}{c_1}$; так как МО-функции ψ нормированы

$$\int (c_1 | 1 \rangle + c_2 | 2 \rangle + c_3 | 3 \rangle + c_4 | 4 \rangle)^2 d\tau = 1,$$

имеем

$$c_1^2 + c_2^2 + c_3^2 + c_4^2 = 1$$

или

$$1 + \left(\frac{c_2}{c_1}\right)^2 + \left(\frac{c_3}{c_1}\right)^2 + \left(\frac{c_4}{c_1}\right)^2 = \frac{1}{c_1^2}.$$

Отсюда для $x = -1{,}62$ следует, что

$$c_1 = c_4 = 0{,}37,$$
$$c_2 = c_3 = 0{,}60,$$

и для $x = -0{,}62$

$$c_1 = 0{,}60, \qquad c_4 = -0{,}60,$$
$$c_2 = 0{,}37, \qquad c_3 = -0{,}37.$$

Таким образом, мы получили собственные векторы обеих занятых МО

$$\psi_1 = 0{,}37\,|1\rangle + 0{,}60\,|2\rangle + 0{,}60\,|3\rangle + 0{,}37\,|4\rangle,$$
$$\psi_2 = 0{,}60\,|1\rangle + 0{,}37\,|2\rangle - 0{,}37\,|3\rangle - 0{,}60\,|4\rangle;$$

используя оставшиеся корни, можно получить собственные векторы обеих незанятых (*возбужденных*) МО

$$\psi_3 = 0{,}60\,|1\rangle - 0{,}37\,|2\rangle - 0{,}37\,|3\rangle + 0{,}60\,|4\rangle,$$
$$\psi_4 = 0{,}37\,|1\rangle - 0{,}60\,|2\rangle + 0{,}60\,|3\rangle - 0{,}37\,|4\rangle.$$

На рис. 13 схематически изображены четыре функции МО; можно видеть, что с увеличением энергии число узлов возрастает.

6.2.1. Альтернантные и неальтернантные системы

Так как симметрия схемы МО представляет общее свойство так называемых альтернантных π-электронных систем, то можно прокалибровать шкалу энергии в β-единицах и использовать α в качестве нулевого уровня (рис. 14). При этом *антисвязывающие* (разрыхляющие) МО-термы (π*-энергетические уровни) можно получить путем отражения *связывающих* термов (π-энергетические уровни) относительно оси α. Альтернантные системы мож-

но определить следующим образом: это последовательность связанных атомов, в которой атомы можно так распределить на две группы (помеченные* и ○), чтобы имели

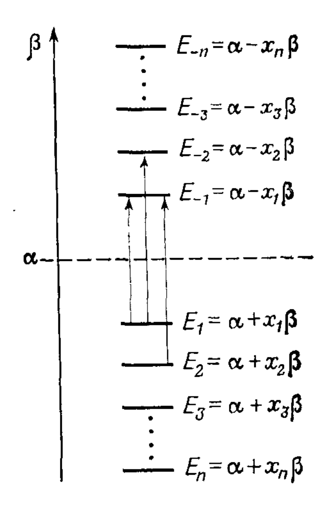


Рис. 14. Диаграмма МО для альтернантной π-системы.

место только связи между атомами, принадлежащими к разным группам. Примеры альтернантных и неальтернантных систем показаны на рис. 15.

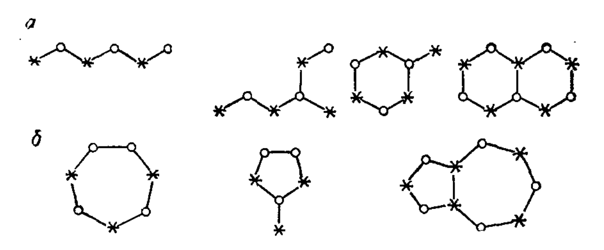


Рис. 15. Альтернантные (*а*) и неальтернантные (*б*) π-электронные системы.

6.2.2. *Порядок связи и плотность заряда*

Чтобы наглядно представить распределение π-электронной плотности, воспользуемся введенными в теорию Хюккеля Коулсоном понятиями плотнссти заряда q_m

на атоме m и порядка связи p_{mn} между двумя атомами m и n. Согласно определениям,

$$q_m = 2 \sum_i c_{im}^2,$$

$$p_{mn} = 2 \sum_i c_{im} c_{in}.$$

Суммирование проводят по всем ψ_i занятых МО. Коэффициент 2 обусловлен наличием двух электронов на одной занятой орбитали. При использовании коэффициентов,

0,99 1,03 0,87 1,05 1,17 0,85
1,07 1,10 1,04 0,91 1,01 0,99 0,93
0,81 1,17 1,20
1,09 1,07 $=CH_2$ 0,62 1,05

Рис. 16. Распределение заряда для некоторых неальтернантных систем.

рассчитанных для бутадиена для всех q_m, получают значения, равные единице. Этот же результат получается для всех альтернантных углеводородов, т. е. таких, которые не содержат колец с нечетным числом атомов. Для неальтернантных систем и систем с гетероатомами $q_m \neq 1$.

В случае бутадиена p_{mn} принимает следующие значения: $p_{12} = p_{34} = 0,89$; $p_{23} = 0,45$. Часто используют также индекс свободной валентности F; величина $F_m = 1,73 - \sum_n p_{mn}$; 1,73 — максимальное значение суммы $\sum_n p_{mn}$ порядков* всех связей, образованных одним атомом углерода m.

* Автор имеет в виду сумму π-порядков; с учетом σ-связей (как обычно рассматривается) это значение будет равно 4,73. — *Прим. ред.*

При помощи этих величин можно получить молекулярную диаграмму для бутадиена*.

$$\overset{\nearrow 0{,}84}{C}\ \underset{0{,}89}{—}\ \overset{\nearrow 0{,}39}{C}\ \underset{0{,}45}{—}\ \overset{\nearrow 0{,}39}{C}\ \underset{0{,}89}{—}\ \overset{\nearrow 0{,}84}{C}$$

Для иллюстрации на рис. 16 приведено распределение заряда для некоторых неальтернантных циклических соединений.

6.3. Упражнения к теории Хюккеля

6.3.1. Определение вековых определителей, корней и собственных векторов для аллильного радикала и соответствующих катион- и анион-радикалов

Расчет собственных значений

Остов

$$(\dot{C}—\dot{C}—\dot{C})$$
1 2 3

Решение

$$\begin{vmatrix} x & 1 & 0 \\ 1 & x & 1 \\ 0 & 1 & x \end{vmatrix} = 0.$$

$$E = \alpha, \quad \alpha + \sqrt{2}\beta, \quad \alpha - \sqrt{2}\beta.$$

Для трактовки *трехцентровых связей* и, далее, всех альтернантных систем с нечетным числом атомов углерода в рамках метода МОХ характерно появление *несвязывающей* орбитали $E = \alpha$, по отношению к которой связывающие и разрыхляющие орбитали расположены зеркально-симметрично.

---

* Позже мы познакомимся с более корректными определениями q_m и p_{mn} при помощи изменений $\partial\alpha$ и $\partial\beta$ при возмущениях (разд. 6.4.3).

Приведем *собственные векторы*:

$$\Psi_1 = \frac{1}{2}|1\rangle + \frac{1}{\sqrt{2}}|2\rangle + \frac{1}{2}|3\rangle,$$

$$\Psi_2 = \frac{1}{\sqrt{2}}(|1\rangle - |3\rangle),$$

$$\Psi_3 = \frac{1}{2}|1\rangle - \frac{1}{\sqrt{2}}|2\rangle + \frac{1}{2}|3\rangle.$$

Мы имеем только три π-электрона, следовательно, Ψ_2 занята только наполовину, и в этом случае говорят об *открытой оболочке*. Это обстоятельство чрезвычайно важно для применения спектроскопии электронного резонанса в органической химии (разд. 8.4).

Сводка

				E
	—	—	—	$-\sqrt{2}\beta$
	—	↑	↑↓	α
	↑↓	↑↓	↑↓	$+\sqrt{2}\beta$
	$C_3H_5^+$	$C_3H_5\cdot$	$C_3H_5^-$	
E_π	$2\alpha + 2\sqrt{2}\beta$	$3\alpha + 2\sqrt{2}\beta$	$4\alpha + 2\sqrt{2}\beta$	

π-Электронная плотность

Мы имеем не только полностью занятые МО, поэтому

$$q_m = \sum_i n_i c_{im}^2 \quad (n_i \text{ — число размещений}).$$

$$C_3H_5^+ \begin{cases} q_1 = 2\cdot\frac{1}{4} = 0{,}5, \\ q_2 = 2\cdot\frac{1}{2} = 1{,}0, \\ q_3 = 2\cdot\frac{1}{4} = 0{,}5. \end{cases}$$

$$C_3H_5\cdot \begin{cases} q_1 = 2\cdot\frac{1}{4} + 1\cdot\frac{1}{2} = 1{,}0, \\ q_2 = 2\cdot\frac{1}{2} = 1{,}0, \\ q_3 = 2\cdot\frac{1}{4} + 1\cdot\frac{1}{2} = 1{,}0. \end{cases}$$

$$C_3H_5^- \begin{cases} q_1 = 2\cdot\frac{1}{4} + 2\cdot\frac{1}{2} = 1{,}5, \\ q_2 = 2\cdot\frac{1}{2} = 1{,}0, \\ q_3 = 2\cdot\frac{1}{4} + 2\cdot\frac{1}{2} = 1{,}5. \end{cases}$$

Порядки связей

$$p_{mn} = \sum_i n_i c_{im} c_{in};$$

$$\left.\begin{array}{l} C_3H_5^+ \\ C_3H_5\cdot \\ C_3H_5^- \end{array}\right\} p_{12} = p_{23} = 2\cdot\frac{1}{2}\cdot\frac{1}{2}\cdot\sqrt{2} = 0{,}71.$$

Свободные валентности

$$F_m = 1{,}73 - \sum_n p_{mn};$$

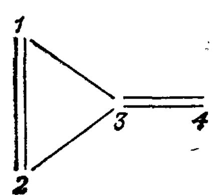
$$\left.\begin{array}{l} C_3H_5^+ \\ C_3H_5\cdot \\ C_3H_5^- \end{array}\right\} \begin{array}{r} F_1 = F_3 = 1{,}73 - 0{,}71 = 1{,}02, \\ F_2 = 1{,}73 - 2\cdot 0{,}71 = 0{,}31. \end{array}$$

Молекулярная диаграмма для $C_3H_5^+$

$$\underset{0,5}{\overset{\nearrow 1,02}{CH_2}} \overset{0,71}{—} \underset{1,0}{\overset{\nearrow 0,31}{CH}} \overset{0,71}{—} \underset{0,5}{\overset{\nearrow 1,02}{CH_2}}$$

6.3.2. Определение дипольного момента метиленциклопропена

Симметрия молекулы C_{2v}



Вековой определитель

$$\begin{vmatrix} x & 1 & 1 & 0 \\ 1 & x & 1 & 0 \\ 1 & 1 & x & 0 \\ 0 & 0 & 1 & x \end{vmatrix} = 0.$$

Вековое уравнение

$$x^4 - 4x^2 + 2x + 1 = 0.$$

Собственные значения

$$x_1 = -2,170, \qquad E_1 = +2,170\beta + \alpha;$$
$$x_2 = -0,311, \qquad E_2 = +0,311\beta + \alpha;$$
$$x_3 = +1,000, \qquad E_3 = -1,000\beta + \alpha;$$
$$x_4 = +1,481, \qquad E_4 = -1,481\beta + \alpha.$$

Схема МО (масштаб не выдержан)

$-1,481\beta$		—
$-1,000\beta$		—
α		
$+0,311\beta$		↑↓
$+2,170\beta$		↑↓

Коэффициенты

$$c_r = \frac{A_r}{\sqrt{\Sigma A_r^2}};$$

$$A_1 = \begin{vmatrix} x & 1 & 0 \\ 1 & x & 1 \\ 0 & 1 & x \end{vmatrix} = x^3 - 2x;$$

$$A_2 = \begin{vmatrix} 1 & 1 & 0 \\ 1 & x & 1 \\ 0 & 1 & x \end{vmatrix} = -(x^2 - x - 1);$$

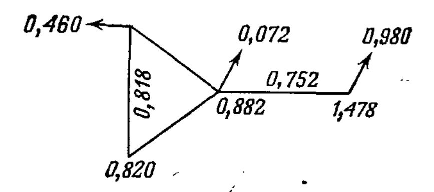
$$A_3 = \begin{vmatrix} 1 & x & 0 \\ 1 & 1 & 1 \\ 0 & 0 & x \end{vmatrix} = x - x^2;$$

$$A_4=\begin{vmatrix}1 & x & 1\\ 1 & 1 & x\\ 0 & 0 & 1\end{vmatrix}=-(1-x).$$

Функции МО

$$\psi_1=0{,}523(|1\rangle+|2\rangle)+0{,}612|3\rangle+0{,}281|4\rangle;$$
$$\psi_2=0{,}368(|1\rangle+|2\rangle)-0{,}253|3\rangle-0{,}815|4\rangle;$$
$$\psi_3=0{,}707(|1\rangle-|2\rangle);$$
$$\psi_4=0{,}333(|1\rangle+|2\rangle)-0{,}830|3\rangle+0{,}558|4\rangle.$$

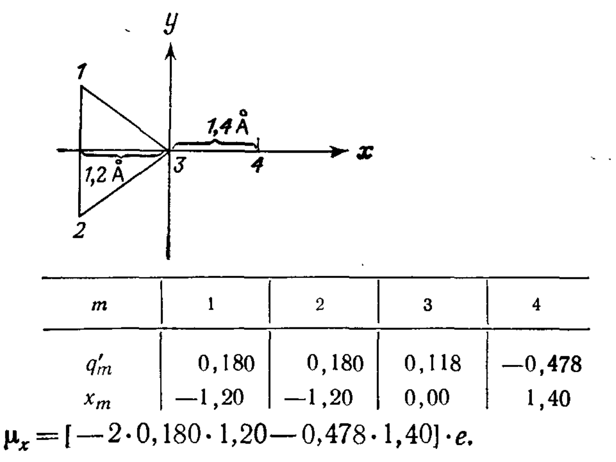
Молекулярная диаграмма



Дипольный момент

Для дипольного момента μ_x справедливо соотношение

$$\mu_x=e\sum_m x_m q'_m, \quad \text{где} \quad q'_m=1-q_m.$$



m	1	2	3	4
q'_m	0,180	0,180	0,118	−0,478
x_m	−1,20	−1,20	0,00	1,40

$$\mu_x=[-2\cdot 0{,}180\cdot 1{,}20-0{,}478\cdot 1{,}40]\cdot e.$$

(элементарный заряд в эл.-ст. ед.: 4,8)

$$\mu_x = 1{,}02 \cdot 4{,}8 = 5{,}26\mathrm{D}.$$

Замечание. Вообще говоря, в методе МОХ получают значительно завышенные значения дипольных моментов. Например, для азулена (разд. 6.3.3) расчет дает 6,9D, тогда как экспериментальное значение составляет 1,0D. Для метиленциклопропена рассчитанное значение также наверняка должно быть завышенным (экспериментальное значение не определено); при расчете этой молекулы методом МО ССП получено значение 1,21D.

6.3.3. *Построение матриц Хюккеля*

Построим матрицы Хюккеля для двух π-систем молекул фульвена и азулена.

Фульвен

$$\begin{vmatrix} -x & 1 & 0 & 0 & 1 & 0 \\ 1 & -x & 1 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 1 & -x & 1 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 1 & -x & 1 & 0 \\ 1 & 0 & 0 & 1 & -x & 1 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & 1 & -x \end{vmatrix} = 0.$$

Азулен

$$\begin{vmatrix} -x & 1 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 1 & 0 \\ 1 & -x & 1 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 1 & -x & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 1 \\ 0 & 0 & 0 & -x & 1 & 0 & 0 & 0 & 0 & 1 \\ 0 & 0 & 0 & 1 & -x & 1 & 0 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & 1 & -x & 1 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 1 & -x & 1 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 1 & -x & 1 & 0 \\ 1 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 1 & -x & 1 \\ 0 & 0 & 1 & 1 & 0 & 0 & 0 & 0 & 1 & -x \end{vmatrix} = 0$$

6.4. Усовершенствования и расширение подхода МОХ

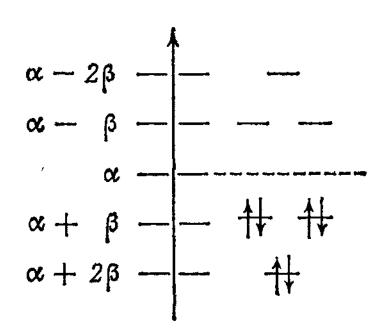
В этом разделе мы очень кратко познакомимся с различными улучшениями метода МОХ, а также с его распространением на другие системы (например, системы с σ-связями — «расширенный метод МОХ», или усовершенствованная теория Хюккеля). Мы остановимся на учете интегралов перекрывания и вариации кулоновского и резонансного интегралов. Но до этого следует сказать несколько слов о принципиальных границах применимости метода Хюккеля, которые еще много раз будут нам встречаться. π-Электронное приближение нереалистично уже потому, что оно предполагает σ-остов неполяризуемым, а π-уровни лежащими выше, чем σ-уровни. Однако расчет ab initio молекулы бензола методом МО ССП с учетом всех 42 электронов показывает, что даже в этой «идеальной» хюккелевской системе π-уровни могут лежать глубже, чем σ-уровни. Несмотря на то что допущения простого метода МОХ в большинстве случаев далеки от действительности, расчеты ab initio методом МО ССП для π-электронных систем требуют чрезвычайно больших трудоемких вычислений. Поэтому в настоящее время в квантовой химии π-систем господствует в основном упрощенное Паризером, Парром и Поплом приближение МО ССП. В этом методе, называемом методом ППП (иногда П^3-методом), для определения одно- и многоэлектронных интегралов используют параметры, эмпирически экстраполированные из потенциалов ионизации и электронного сродства (подробно метод ППП мы не рассматриваем).

6.4.1. Учет интегралов перекрывания

Вековой определитель для бензола

$$\begin{vmatrix} x & 1 & 0 & 0 & 0 & 1 \\ 1 & x & 1 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 1 & x & 1 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 1 & x & 1 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 1 & x & 1 \\ 1 & 0 & 0 & 0 & 1 & x \end{vmatrix} \qquad (2)$$

приводит к вековой задаче шестой степени. Его разложение на произведения значительно облегчается при использовании теории групп. Расположим результаты, полученные для собственных значений, в виде диаграммы термов:



Для циклических систем характерно появление вырожденных МО. Неизбежность этого результата можно доказать в общем виде, но мы не можем здесь на этом останавливаться.

Рассмотрим модификацию метода МОХ по Уэланду (1941), в которой предполагается, что интегралы перекрывания между двумя соседними атомами углерода больше не равны нулю, и используется значение $S_{mn} = s = 0{,}25$ (m и n — соседние атомы). Тогда вековая задача для этилена принимает вид

$$\begin{vmatrix} \alpha - E & \beta - sE \\ \beta - sE & \alpha - E \end{vmatrix} = 0,$$

а для бензола вековой определитель записывается как

$$\begin{vmatrix} \alpha - E & \beta - sE & 0 & \cdots \\ \beta - sE & \alpha - E & \beta - sE & \cdots \\ 0 & \beta - sE & \alpha - E & \cdots \\ \vdots & \vdots & \vdots & \end{vmatrix} = 0.$$

Подставляя $y = \frac{\alpha - E}{\beta - sE}$, приходим к следующему определителю, который имеет такую же форму, как и (2):

$$\begin{vmatrix} y & 1 & 0 & 0 & 0 & 1 \\ 1 & y & 1 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 1 & y & 1 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 1 & y & 1 & 0 \\ 1 & 0 & 0 & 1 & y & 1 \end{vmatrix} \qquad (3)$$

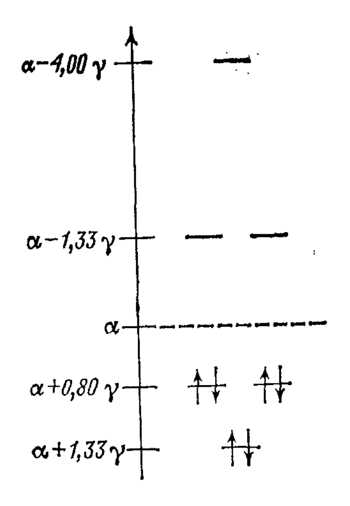


Рис. 17. Схема МО-термов бензола в приближении Уэланда.

Заменим $\gamma = \beta - s\alpha$, тогда *в первом приближении*

$$\alpha - E = \frac{y}{1 - ys}\gamma$$

или

$$E = \alpha - \frac{y}{1 - ys}\gamma;$$

в *нулевом приближении*

$$E = \alpha - x\beta.$$

Вычисление (3) приводит к схеме термов, представленной на рис. 17. Эта схема лучше согласуется со спектром бензола, чем случай нулевого приближения (ср. разд. 8.2).

6.4.2. Вариации α и β

Влияние возмущений на «регулировочные» параметры α и β в теории МОХ имеет тем большее значение, чем больше рассматриваемая π-электронная система отклоняется от «идеальной», хюккелевской системы. К таким идеальным системам принадлежат плоские циклические альтернантные сопряженные углеводороды с одинаковыми длинами связей и равномерным распределением заряда. Но даже «идеальная» цепь не слишком идеальна. Например, приходится примириться с тем, что концевые атомы отличаются от остальных по величине заряда. Естественно, что существенные отклонения появляются при введении гетероатомов.

Ниже приведены некоторые употребляемые в настоящее время значения варьируемых параметров α и β, введенные Стрейтвизером. Они определяются уравнениями

$$\alpha_x = \alpha_0 + h_x\beta_0,$$
$$\beta_{cx} = k_{cx}\beta_0;$$

α_0 и β_0—стандартные параметры бензола.

Примеры

Этилен	$h_C = 0{,}0;$	$k_{CC} = 1{,}1.$
Бутадиен	$h_C = 0{,}0;$	$k_{C_2\text{-}C_3} = 0{,}9.$
Пиридин	$h_N = 0{,}5;$	$k_{CN} = 1{,}0.$
Анилин	$h_N = 1{,}5;$	$k_{CN} = 0{,}8.$
$R_2C{=}O$	$h_O = 1{,}0;$	$k_{C=O} = 1{,}0.$
Фенол	$h_O = 2{,}5;$	$k_{C\text{-}O} = 0{,}8.$
Связь C—F	$h_F = 3{,}0;$	$k_{C\text{-}F} = 0{,}7.$
Связь C—Cl	$h_{Cl} = 2{,}0;$	$k_{C\text{-}Cl} = 0{,}4.$

Стрейтвизер предложил метод, позволяющий получить «наилучшие» значения α_x при помощи итерационной техники; для m-го атома углерода исходят из следующего соотношения:

$$\alpha_m = \alpha_0 + (1 - q_m)\,\omega\beta_0.$$

где ω — эмпирический параметр, для которого в литературе предлагались разные значения (приблизительно между 0,3 и 1,8) для различных систем. С определенным значением ω и плотностями зарядов $q_m^{(0)}$ для нулевого приближения рассчитывают кулоновский интеграл в первом приближении $\alpha_m^{(1)}$; затем определяют плотности зарядов в первом приближении и т. д. Это — так называемый ω-метод, который в результате приводит к «самосогласованию» (гл. 3). Его называют иногда методом SC_α (соответственно существует метод SC_β). В табл. 6 приведен пример применения ω-метода к аллильному катиону (разд. 6.3.1).

Таблица 6

Итерационный ω-метод в случае аллильного катиона ($\omega = 1{,}4$)

Шаг итерации	q_1	q_2
0	0,500	1,000
1	0,621	0,757
2	0,534	0,934
3	0,597	0,806
4	0,552	0,896
5	0,584	0,830
6	0,560	0,880
∞	0,571	0,858

6.4.3. Связь q_m и p_{mn} с $\delta\alpha$ и $\delta\beta$

Изучим влияние «возмущения» π-электронной системы на результаты расчета по методу Хюккеля. В качестве возмущения можно рассматривать: замещение атома углерода на гетероатом, влияние замещения на сродство

к электрону атома углерода, а также изменение длин связей и искажение валентных углов.

В качестве исходной точки при рассмотрении возмущения собственного значения энергии E_N хюккелевской МО ψ_N используем уравнение (1) (разд. 6.2). Функция ψ_N ортонормирована, поэтому справедливо следующее соотношение:

$$E_N = \langle \psi_N | \mathbf{H} | \psi_N \rangle.$$

Подставляя полный набор ЛКАО

$$\psi_N = \sum_m c_{Nm}\chi_m,$$

получим

$$E_N = \sum_m \sum_n c_{Nm}c_{Nn} \langle \chi_m | \mathbf{H} | \chi_n \rangle.$$

Мы используем сокращенные обозначения, введенные в разд. 6.2, однако поскольку теперь можно снять предположение, что α и β одинаковы, используем следующие индексы при α и β:

$$E_N = \sum_m c_{Nm}^2\alpha_m + 2\sum_{m-n} c_{Nm}c_{Nn}\beta_{mn}, \tag{4}$$

где $\sum_{m-n}$ означает суммирование только по связанным центрам (при выводе использовалось равенство $\beta_{mn} = \beta_{nm}$).

Предположим теперь возмущение энергии при небольшом изменении $\delta\alpha_m$ кулоновского интеграла α_m

$$\delta E_N = \frac{\partial E_N}{\partial \alpha_m}\delta\alpha_m.$$

Из выражения (4) при помощи частной производной получаем

$$\frac{\partial E_N}{\partial \alpha_m} = c_{Nm}^2, \qquad \delta E_N = c_{Nm}^2\delta\alpha_m.$$

Если предположить аналогичное возмущение энергии при небольшом изменении $\delta\beta_{mn}$, то

$$\delta E_N = 2c_{Nm}c_{Nn}\delta\beta_{mn}.$$

Каким образом изменилась полная энергия π-электронов E_π? Введем для хюккелевской МО ψ_N число размещений B_N ($B_N = 0, 1, 2$), тогда

$$E_\pi = \sum_N B_N E_N$$

и

$$\delta E_\pi = \sum_N B_N \delta E_N.$$

Отсюда можно получить особенно полезные соотношения для плотности зарядов и порядков связей, которые были введены в разд. 6.2.2. При помощи числа размещений B_N величины q_m и p_{mn} определяются как

$$q_m = \sum_N B_N c_{Nm}^2,$$

$$p_{mn} = \sum_N B_N c_{Nm} c_{Nn}.$$

Подставим в выражение для δE_π соотношение, определяющее δE_N:

$$q_m = \frac{\partial E_\pi}{\partial \alpha_m},$$

$$p_{mn} = \frac{1}{2} \frac{\partial E_\pi}{\partial \beta_{mn}}.$$

Таким образом, плотность заряда и порядок связи являются чрезвычайно важными величинами также и в методе возмущений.

6.4.4. *Распространение метода МОХ на другие системы*

Важная попытка включения в подход МОХ σ-связей впервые была предпринята Малликеном, Вольфсбергом и Гельмгольцем (для комплексных соединений) и Гоффманом (для углеводородов).

Исходной точкой задачи «со всеми валентными электронами» для углеводородов C_xH_y должен быть $(4x + y)$-

мерный базис из 1*s*-функций атома H (y), 2*s*-функций атомов C (x) и 2*p*-функций атомов C ($3x$). Вековая задача имеет порядок $q = 4x + y$:

$$\sum_{i=1}^{q} (H_{ij} - ES_{ij}) \cdot c_i = 0; \qquad j = 1,2,3,\ldots q.$$

Недиагональные матричные элементы H_{ij} часто можно аппроксимировать следующей формулой:

$$H_{ij} = k \cdot S_{ij} \cdot \frac{H_{ii} + H_{jj}}{2},$$

где k — численный коэффициент, S_{ij} — интеграл перекрывания $\langle i|j \rangle$ и H_{ii}, H_{jj} — эмпирически определяемые потенциалы ионизации атомов в их валентных состояниях. Если $i = j$, то $k = 1$; при $k = 1$ приведенная выше формула становится несостоятельной. Отсюда можно видеть, что такую аппроксимацию следует использовать с большой осторожностью, — ее теоретическая обоснованность сомнительна. На практике чаще всего используют значения k, равные 1,5—2,0.

Известного успеха при использовании такого приближения достигают при учете перекрывания орбиталей металла и лигандов в модели теории поля лигандов (разд. 6.5, часть I). Здесь в интегралы перекрывания входят линейные комбинации АО лигандов, приведенные в табл. 28 (часть I). В таких случаях говорят об интегралах *группового перекрывания*. Однако в последнее время для комплексных соединений успешно применяется также метод МО ССП.

Иногда бывает полезно при использовании метода МО для молекул с σ-связями (разд. 6.3.4) трансформировать делокализованные МО-функции в гибридные орбитали, подобно тому как это осуществлялось для АО-функций атомов (пример 3 из табл. 10). При этом получают *эквивалентные орбитали*, которые (если выбрана подходящая линейная комбинация) локализованы в молекуле так, что они соответствуют уже привычным нам валентным структурам.

7. МОДЕЛЬ СВОБОДНОГО ЭЛЕКТРОНА В МЕТОДЕ МО (МОДЕЛЬ СЭ)

7.1. Модель МО и зонная модель, электронный газ

Представим себе продолжение ряда этилен — аллил — бутадиен и подумаем, каковы должны быть волновые функции и значения энергии, если применяется один и тот же формализм МО (с одним делокализованным

Рис. 18. Модель МО и зонная модель (см. текст).

электроном на один атом). В этом случае при переходе к бесконечно длинным цепям молекулярные орбитали превращаются в *орбитали проводимости*, называемые *зонами*. С зонной моделью, обязанной своим появлением Блоху (1928), мы уже познакомились при обсуждении металлической связи (разд. 6.6.3, часть I).

Предпосылкой для успешного применения метода МО (согласно гл. 4) служит особенно хорошее перекрывание комбинируемых атомных функций. Для лития при вычислении интеграла перекрывания $\langle 2s | 2s \rangle$ со слейтеровскими $2s$-орбиталями (правила формирования, гл. 3) получено значение $\approx 0{,}5$; это очень высокое значение, которое позволяет предполагать сильную делокализацию, особенно в рамках модели МО ЛКАО. Расположение МО-термов при последовательном удлинении цепи приведено на рис. 18. Схему МО-термов для $n = 2, 3, 4$ мы уже рассчитывали раньше (n — число атомов в цепи). Можно видеть, что число уровней энергии в «зоне» равно числу атомов в цепи, поэтому можно говорить о непрерывной энергии в зоне для макроскопического образца металла, когда $n \to \infty$. Квантовомеханическая трактовка

при помощи в высшей степени простой модели позволяет обсуждать также и макроскопические системы. Таким образом, зонная модель представляет собой одноэлектронную модель МО ЛКАО для макроскопического образца металла.

Волновая интерпретация ψ также позволяет сделать интересные выводы при таком переходе. Прежде всего предположим, что электроны в образце металла свободно двигаются, как в ящике с бесконечно высокими стенками потенциала (*электронный газ*). Тогда с учетом разд. 3.4 (часть I) можно получить следующее соотношение между длиной волны λ и энергией электрона E:

$$\lambda = \frac{h}{\sqrt{2mE}}.$$

Но по аналогии с соотношением Брэгга (разд. 6.4.8, часть I) в реальном кристалле металла определенные длины волн не будут встречаться в зависимости от направления движения цуга волн — они *не разрешены*. Следовательно, на основании приведенного выше условия определенные значения энергии также будут *запрещены*. Этот случай также показывает (хотя и в очень упрощенной форме), как волновая картина приводит к энергетической модели. Связь между структурой зон и строением кристалла интенсивно изучал Бриллюэн. К этому вопросу мы еще вернемся.

7.2. Модель СЭ : применение в органической химии

Введенную выше модель электронов, «свободно» двигающихся в ящике с бесконечно высокими стенками потенциала (внутри ящика потенциал равен нулю), очень полезно распространить на сопряженные углеводороды, хотя это и выглядит довольно смело. И снова мы убеждаемся, что в квантовой химии чрезвычайно простая модель дает удивительно хорошие результаты. Это относится и к модели СЭ. Прежде всего рассмотрим одномерное движение (вдоль координаты x) в свободном от

потенциала ящике длиной L. Очень простое уравнение Шредингера

$$-\frac{\hbar^2}{2m}\frac{d^2\psi_n}{dx^2}=E_n\psi_n$$

имеет следующие краевые условия для $\psi_n(x)$:

$$\psi_n(0)=0, \qquad \psi_n(L)=0.$$

Легко убедиться, что эти краевые условия будут выполняться для синусоидальной функции, если в ящике укладывается $\frac{n}{2}$ «длин волн». Функция ψ_n пропорциональна $\sin\left(\frac{2\pi}{\lambda_n}x\right)$ и $\frac{1}{2}n\lambda_n=L$, поэтому, если A — постоянная, получаем

$$\psi_n=A\sin\left(\frac{n\pi}{L}x\right), \qquad n=1,2,3,\dots .$$

Используя соотношения

$$\frac{d\psi_n}{dx}=A\left(\frac{n\pi}{L}\right)\cos\left(\frac{n\pi}{L}x\right)$$

и

$$\frac{d^2\psi_n}{dx^2}=-A\left(\frac{n\pi}{L}\right)^2\sin\left(\frac{n\pi}{L}x\right),$$

определим собственные значения в виде следующей функции:

$$E_n=\frac{\hbar^2}{2m}\left(\frac{n\pi}{L}\right)^2=\frac{h^2}{2m}\left(\frac{n}{2L}\right)^2. \qquad (1)$$

Постоянная A определяется из условия нормировки

$$\int_0^L\psi_n^2dx=1.$$

Используя подстановку $\frac{\pi}{L}x=u$, $dx=\frac{L}{\pi}du$ и соотношение из таблицы интегралов

$$\int_0^\pi\sin^2(n\cdot u)\,du=\frac{\pi}{2},$$

приходим к выводу, что $A=\sqrt{\frac{2}{L}}$.

Таким образом, в качестве нормированных собственных функций, мы получим (рис. 19, 20)

$$\psi_n=\sqrt{\frac{2}{L}}\sin\left(\frac{n\pi}{L}x\right) \tag{2}$$

и с учетом принципа Паули можем построить СЭ-МО-схему одномерного ящика.

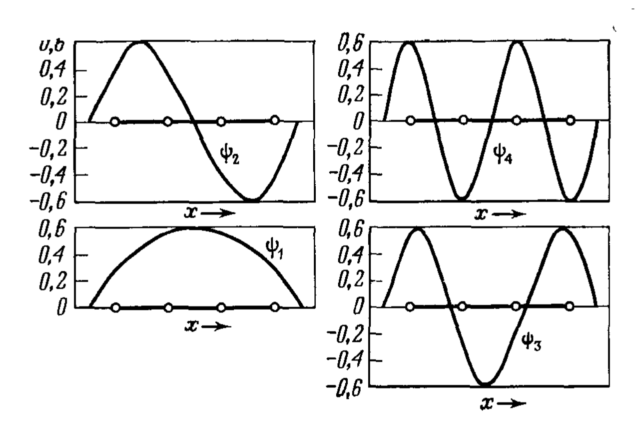


Рис. 19. Графическое изображение СЭ-функций ψ_1, ψ_2, ψ_3 и ψ_4 для бутадиена.

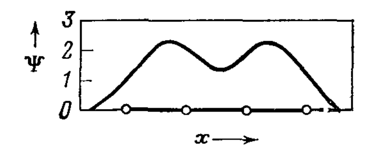


Рис. 20. Графическое изображение функции электронной плотности для бутадиена в модели СЭ $\left(\psi^2=\frac{2N}{L}\sum_{n=1}^{N/2}\sin^2\frac{n\pi x}{L}\right)$.

В качестве упражнения проверим ортогональность функции (2):

$$\int_0^L \psi_n \psi_m dx = \int_0^L \sqrt{\frac{2}{L}} \sin\left(\frac{n\pi}{L} x\right) \sqrt{\frac{2}{L}} \sin\left(\frac{m\pi}{L} x\right) dx =$$

$$= \frac{2}{L} \cdot \frac{L}{\pi} \int_0^\pi \sin(nu) \sin(mu)\, du =$$

$$= \frac{2}{\pi} \cdot 0 = 0.$$

Рассчитаем также собственные функции и собственные значения для трехмерного ящика (x, y, z). В результате для «трехмерного» уравнения Шредингера

$$-\frac{\hbar^2}{2m}\left(\frac{\partial^2}{\partial x^2} + \frac{\partial^2}{\partial y^2} + \frac{\partial^2}{\partial z^2}\right)\psi_k = E_k \psi_k$$

получаем следующие решения:

$$\psi = \sqrt{\frac{8}{L^3}} \sin\left(\frac{n_x \pi}{L} x\right) \sin\left(\frac{n_y \pi}{L} y\right) \sin\left(\frac{n_z \pi}{L} z\right)$$

и

$$E = \frac{h^2}{8m}\left(\frac{n_x^2 + n_y^2 + n_z^2}{L^2}\right),$$

где n_x, n_y и n_z — целые положительные числа.

Интересный результат можно получить при замыкании нашего «ящика» в «кольцо», что соответствует переходу от линейных к циклическим π-электронным системам. При этом следует принимать во внимание, что в случае кольца физически нельзя выделить какого-либо положения с $x = 0$, L. Поэтому собственные функции ψ_n и их производные $\frac{d\psi_n}{dx}$ должны быть однозначны для всех значений x. Это приводит к требованию, что в кольце должны укладываться не $\frac{n}{2}$ (как в случае ящика), а n длин волн, т. е. $n \cdot \lambda = L$. Тогда для циклической системы получаем следующие собственные значения:

$$E_n = \frac{h^2}{2m}\left(\frac{n}{L}\right)^2,$$

где n (называемое *кольцевым орбитальным квантовым числом*) может принимать значения 0, ±1, ±2, ±3, ... Различные знаки, которые приводят к дважды вырожденному характеру всех E_n, кроме $n = 0$ (ведь ψ_n имеет не квадратичную зависимость от n), можно объяснить положительным или отрицательным знаком момента количества движения, который вытекает из *правой* или *левой* циркуляции. Квантовое число $n = 0$ допустимо, так как при $\lambda \to \infty$ функция ψ_n также остается нормируемой и однозначной (тогда ψ_n постоянна для всех x). В случае ящика ситуация иная, ибо здесь должно выполняться условие $\psi_0(0$ или $L) = 0$. Однако это невозможно, так как либо ψ_0 равна нулю для всех x и, следовательно, ненормируема, либо она не определяется однозначно в точках $x = 0$ или $x = L$. Заметим еще, что условие $E_0 = 0$ не нарушает принципа неопределенности, поскольку при обсуждении мы учитывали только одну координату (из трех). На рис. 21 приведены для сравнения схемы термов для линейной и циклической систем с шестью π-электронами.

Легко подсчитать, что для такой модели переход от гексатриена к бензолу сопровождается выигрышем в энергии $28 - 16 = 12 \frac{h^2}{8mL^2}$-единиц. Кроме того, для линейных систем получаются синглетные состояния, если число π-электронов $Z = 2N$, тогда как в случае циклических систем вследствие вырождения $Z = 2 + 4N$. Для циклических систем с $Z \neq 2 + 4N$ уже нет стабильных заполненных оболочек и, согласно правилу Гунда, электроны не спарены, что и обусловливает значительно большую реакционную способность. Это позволяет понять *правило Хюккеля*, которое гласит: стабильные ароматические циклические соединения должны иметь $(2 + 4N)$ π-электронов. На рис. 22 приведены соединения, для которых выполняется правило Хюккеля (при $N = 1$ или 2).

Кольцевую модель можно также применить к органическим катаконденсированным циклическим соединениям. В таких системах ни один атом углерода не принадлежит более чем двум кольцам. Здесь L идентифицируется как окружность (периметр) всей системы.

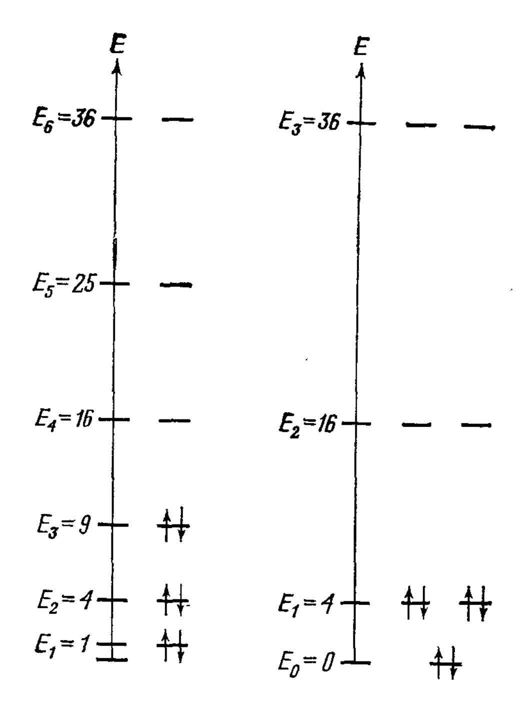


Рис. 21. Схемы термов для линейной и циклической π-электроиных систем (заселеииых шестью π-электроиами). Энергия нанесена в еди-ницах $\frac{h^2}{8mL^2}$.

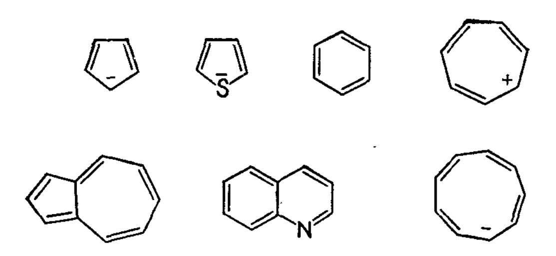


Рис. 22. Соедииения, для которых выполняется правило Хюккеля.

При сравнении кольцевой модели с методом МО ЛКАО оказывается, что значения энергии совпадают по порядку величин с точностью 10%.

Для кольцевой модели отпадает необходимость в *регулировочных параметрах* для интегралов, важна только геометрия циклической системы. Для бензола с $L = 8{,}4$ Å получают $E = 17\,000\ n^2 \cdot \text{см}^{-1}$, а для антрацена ($L = 19{,}6$ Å) $E = 3150\ n^2 \cdot \text{см}^{-1}$.

В качестве примера применимости модели СЭ для расчетов спектров поглощения можно упомянуть еще цианиновые красители, которые изображаются следующими валентно-структурными формулами:

$$R-\overset{\oplus}{N}\cdots-(C{=}C)_n-C{=}\cdots\bar{N}-R \rightleftharpoons R-\bar{N}\cdots{=}C-(C{=}C)_n-\cdots\overset{\oplus}{N}-R$$

В качестве основы для модели потенциального ящика представим следующую цепь делокализации:

$$R-\overset{\oplus}{N}-C-C-C-(C-C)_n-C-C-C-C-\overset{\ominus}{N}-R$$

$$L = (N+1)\cdot l$$

«Истинная» цепь должна содержать N атомов (где N — нечетное число) и, следовательно, вносить в ящик $N_\pi = N + 1$ π-электронов. Ее длину можно было бы определить равной $L = (N - 1)\cdot l$ (в предположении одинаковых длин связей с $l = 1{,}4$ Å), что означает, что N-й атом фиксирует конец ящика. Но лучшее совпадение с экспериментом получают, когда сопряженную систему несколько удлиняют за N-й атом. Примем $L = (N + 1)\cdot l$ и сравним полученные из эксперимента положения длинноволновых цианиновых полос с разностью энергии между низшим свободным и высшим занятым состояниями для различных значений N в модели потенциального ящика. Собственные значения высшего занятого состояния $\left(E_{\frac{N_\pi}{2}}\right)$ и низшего незанятого состоя-

ния $\left(E_{\frac{N_\pi}{2}+1}\right)$ рассчитываем по уравнению (1) и получаем для $\Delta E = h\nu = h\cdot c\cdot\frac{1}{\lambda} = h\cdot c\cdot\bar{\nu}$:

$$\Delta E = \frac{h^2}{8mL^2}\left[\left(\frac{N_\pi}{2}+1\right)^2 - \left(\frac{N_\pi}{2}\right)^2\right] = \frac{h^2}{8mL^2}(N_\pi + 1) =$$

$$= 1{,}55\cdot 10^5\left(\frac{N_\pi + 1}{N_\pi^2}\right) [\text{см}^{-1}].$$

Таблица 7

N	N_π	$\bar{\nu}_{\text{эксп}}$, см$^{-1}$	$\bar{\nu}_{\text{теор}}$, см$^{-1}$
9	10	17 000	17 000
11	12	14 100	14 000
13	14	12 200	11 900
15	16	10 700	10 300

Вычисленные таким образом значения сопоставлены с экспериментальными в табл. 7. Принимая во внимание необычайную простоту модели, совпадение оказывается очень хорошим. Из нашей формулировки ΔE можно сделать такой качественный вывод, что для π-электронных систем с длинной цепью (N велико) значение ΔE пропорционально $\frac{1}{N}$ и, следовательно, λ пропорционально N, что вполне соответствует эксперименту. Кун адаптировал модель СЭ также к системам с «разветвленным электронным газом» и к асимметричным полиметинам. В последнем случае он с успехом использовал вместо постоянного потенциального ящика периодический потенциал (например, синусоидальный). Как удалось показать в последнее время, модель СЭ можно перенести на все простейшие молекулы. Это является особенно ярким примером эвристического значения простой модели в теории химической связи.

7.3. Модель СЭ и металлическая связь

Теперь, вооружившись моделью СЭ, вернемся еще раз к металлической связи. Можно думать, что эта модель фактически применима при «макроскопически большом» числе термов-состояний и чисел размещений. Возьмем очень большое (целесообразно предположить его четным) число электронов N в металле и назовем верхний занятый уровень уровнем Ферми (n_F), а его энергию — энергией Ферми E_F. Приняв $n_F = \frac{N}{2}$, можно записать (задача одномерная!)

$$E_F = \frac{h^2}{2m}\left(\frac{n_F}{2L}\right)^2 = \frac{h^2}{2m}\left(\frac{N}{4L}\right)^2.$$

Полная энергия оказывается равной

$$E_0 = 2\sum_{n=1}^{n=\frac{N}{2}} E_n = 2\,\frac{h^2}{2m}\left(\frac{1}{2L}\right)^2 \sum_{n=1}^{n=\frac{N}{2}} n^2.$$

Для приближенного расчета последней суммы примем во внимание, что N очень велико, тогда можно использовать следующее приближение:

$$\sum_{n=1}^{r} n^2 = \frac{1}{6}\,r\,(2r^2+3r+1) \approx \frac{1}{3}\,r^3;$$

отсюда

$$E_0 \approx \frac{h^2}{3m}\left(\frac{1}{2L}\right)^2\left(\frac{N}{2}\right)^3 = \frac{1}{3}N\cdot E_F.$$

Следовательно, в одномерном случае средняя энергия электронов составляет приблизительно $^1/_3$ энергии Ферми.

Рассмотрим трехмерную задачу. Ранее в одном из упражнений нами были найдены нормированные собственные функции «трехмерного» уравнения Шредингера ($V = L^3$) для метода МО СЭ. Теперь приведем без вывода общее решение в виде функций, одновременно представляющих бегущие плоские волны:

$$\psi_{\bar{k}}(\bar{r}) = \sqrt{\frac{1}{V}}\,e^{i\bar{k}\cdot\bar{r}}, \qquad (1)$$

где $\bar{r}$ — радиус-вектор, $\bar{k}$ — волновой вектор с модулем $k = \frac{2\pi}{\lambda}$ и компонентами k_x, k_y, k_z; для компонент можно записать условия квантования, например:

$$k_x = 0, \quad \pm\frac{2\pi}{L}, \quad \pm\frac{4\pi}{L}, \ldots .$$

Краевое условие для нашего ящика

$$\psi(x + L, y, z) = \psi(x, y, z)$$

будет, таким образом, выполнено:

$$\exp[ik_x(x+L)] = \exp\left[i2n\pi\frac{(x+L)}{L}\right] = \\ = \exp\frac{i2\pi nx}{L}\cdot\exp(i2\pi n) = \\ = \exp\frac{i2\pi nx}{L} = \exp(ik_x x).$$

В случае функции (1) собственные значения оказываются равными

$$E_k = \frac{\hbar^2}{2m}(k_x^2 + k_y^2 + k_z^2).$$

Если представить себе шар в пространстве векторов $\bar{k}$ с радиусом $\bar{k}_F$, то занятые уровни можно изобразить точками внутри этого шара: при этом уровни Ферми будут лежать на поверхности шара с объемом $V = \frac{4\pi k_F^3}{3}$. Тогда квантовое состояние, характеризующееся значениями k_x, k_y, k_z, будет зафиксировано в $\bar{k}$-пространстве определенным элементом объема $\left(\frac{2\pi}{L}\right)^3$. Учитывая, что $L^3 = V$, получаем

$$2\,\frac{4\pi k_F^3/3}{\left(\frac{2\pi}{L}\right)^3} = \frac{V}{3\pi^2}\,k_F^3 = N$$

и

$$k_F = \sqrt[3]{\frac{3\pi^2 N}{V}}.$$

Принимая $E_F = \frac{\hbar^2}{2m}k_F^2$, получаем энергию Ферми в виде

$$E_F = \frac{\hbar^2}{2m}\left(\frac{3\pi^2 N}{V}\right)^{2/3}.$$

Таким образом, энергия Ферми зависит от массы электрона m и концентрации электронов N/V. Это соотношение для $V = 1$ см^3 мы использовали ранее, при выводе температуры вырождения, без доказательства (разд. 6.6.2, часть I).

Сделаем следующий шаг в моделировании действительного состояния металлической решетки, которая обладает периодическим потенциалом. Для этого используем очень упрощенную форму метода возмущений, при котором возмущение — одномерный периодический решеточный потенциал. Последний можно представить в виде ряда Фурье

$$V_S = V_1 \cos 2\pi \cdot 1 \frac{x}{a} + V_2 \cos 2\pi \cdot 2 \frac{x}{a} + \cdots$$

или в общем виде

$$V_S = \sum_{m=1}^{m=\infty} V_m \cos 2\pi m \frac{x}{a},$$

где a—период решетки, m—целые числа и V_m—амплитудный коэффициент.

В методе возмущений (без учета вырождения) возмущение энергии первого порядка для данного случая имеет вид

$$E_S = \int_0^L V_S \psi^2 dx.$$

Подставляя $\psi = A \sin \frac{2\pi}{\lambda} x$ (разд. 7.2, $n = 1$) и V_S, получаем

$$E_S = A^2 \sum V_m \int_0^L \sin^2 \frac{2\pi}{\lambda} x \cos 2\pi m \frac{x}{a} dx.$$

Используя переход к удвоенным углам, можно подынтегральное выражение преобразовать следующим образом:

$$\left(\frac{1}{2}-\frac{1}{2}\ \frac{\cos 4\pi}{\lambda}\,x\right)\cos 2\pi\,\frac{mx}{a};$$

окончательно получаем

$$\frac{1}{2}\cos 2\pi\,\frac{mx}{a}-\frac{1}{4}\left[\cos 2\pi x\left(\frac{2}{\lambda}+\frac{m}{a}\right)+\right.$$
$$\left.+\cos 2\pi x\left(\frac{2}{\lambda}-\frac{m}{a}\right)\right].$$

Однако известно, что интегрирование нечетных степеней косинуса по области, которая достаточно велика по сравнению с периодом a, приводит к нулю потому, что в этой области функция положительна так же часто, как и отрицательна. Исключение составляют точки, при которых аргумент косинуса равен нулю ($\cos 0 = 1$). В этих случаях имеет место возмущение энергии, т. е. «гашение электронных волн», что соответствует *запрещенному состоянию*. Следовательно, условием этого является равенство

$$\lambda = \pm\frac{2a}{m}.$$

Построим график зависимости $E = E_0 + E_S$ от $1/\lambda$ (справедливо при $n = 1$, $\lambda = 2L$). Для постоянного потенциала мы получим параболу, изображенную на рис. 23. Однако для периодического потенциала во всех точках, удовлетворяющих условию $\frac{1}{\lambda} = \pm\frac{m}{2a}$, возникают разрывы. Энергетическая ширина этих разрывов (ширина запрещенных зон) определяется значением соответствующих амплитудных коэффициентов V_m. На рис. 23 запрещенные зоны, которые разделяют разрешенные зоны, заштрихованы. Выясним, сколько уровней оказывается теперь в первой разрешенной полосе, между $1/\lambda = 0$ и $1/\lambda = +1/2a$? (Отрицательная область оси $1/\lambda$ в рассматриваемом случае не имеет физического смысла.) Если предположить, что цепь атомов в металле состоит из z

атомов, то $L = z \cdot a$. Соотношение между L и λ имеет вид $L = {}^1/_2 n\lambda$, отсюда

$$\frac{1}{\lambda} = \frac{n}{2 \cdot z \cdot a}.$$

Следовательно, n может принимать все значения между самым низким значением в основном состоянии ($n = 1$)

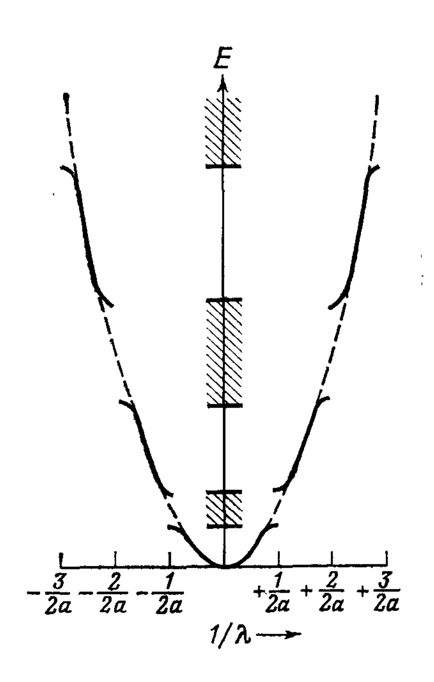


Рис. 23. К зонной модели.

и значением $n = z$ (тогда $1/\lambda = 1/2a$), т. е. всего z значений. Таким образом, каждому атому соответствует один уровень (который может быть занят двумя электронами). В одномерном образце щелочного металла первая разрешенная зона будет занята наполовину; это приводит к электропроводности. Можно показать, что такой же результат получается для трехмерного случая.

8. НЕКОТОРЫЕ КОРРЕЛЯЦИИ С ЭКСПЕРИМЕНТОМ

8.1. Межатомные расстояния

Для сравнения с квантовохимическими величинами особенно важен такой экспериментальный параметр, как межатомное расстояние, которое можно оценить при помощи разных инструментальных методов. Чтобы обнаружить взаимосвязь между расстоянием R_{mn} между атомами m и n и порядком связи p_{mn} в теории Хюккеля, будем исходить из возможности σ-π-разделения, т. е. предположим, что полная энергия E_G аддитивно состоит из энергии σ-остова E_σ и E_π:

$$E_G = E_\sigma + E_\pi.$$

Рассмотрим только σ-остов, который принимает участие в π-связях, и предположим, что E_σ аддитивно составлена из энергий V_{mn} (инкременты энергии) отдельных σ-связей $m - n$

$$E_\sigma = \sum_{m-n} V_{mn},$$

где V_{mn} — функция R_{mn}, которую можно представить в виде кривой Морзе (разд. 6.1, часть I) (рис. 24). Минимум этой функции для sp^2-гибридизованного атома угле-

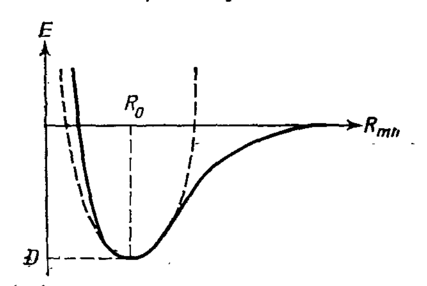


Рис. 24. К межатомным расстояниям.

рода находится при $R_0 \approx 1{,}5$ Å. D — энергия σ-диссоциации, которая требует коррекции путем учета энергии нулевого уровня. Вблизи R_σ кривая Морзе приближается

к простой квадратичной функции (на рис. 24 обозначена пунктиром)

$$V_{mn}=\frac{k}{2}(R_{mn}-R_0)^2-D,$$

где k — σ-силовая постоянная. Теперь можно определить R_{mn} как равновесное расстояние, т. е. такое, при котором E_G становится минимальной. Если также приближенно рассматривать связи m —n независимыми друг от друга, то для каждой из них должно выполняться условие

$$\frac{\partial E_G}{\partial R_{mn}}=0.$$

Используя выведенные ранее соотношения, получаем

$$k(R_{mn}-R_0)+\frac{\partial E_\pi}{\partial R_{mn}}=0.$$

Предположим, что зависимость

$$\beta_{mn}=f(R_{mn})$$

одинакова для всех связей m—n, т. е.

$$\beta=f(R),$$

$$\frac{\partial \beta_{mn}}{\partial R_{mn}}=\frac{\partial \beta}{\partial R}=\eta.$$

Отсюда окончательно вытекает

$$\frac{\partial E_\pi}{\partial R_{mn}}=\frac{\partial E_\pi}{\partial \beta_{mn}}\frac{\partial \beta_{mn}}{\partial R_{mn}}=\frac{\partial E_\pi}{\partial \beta_{mn}}\cdot\eta.$$

При помощи уравнения (6) из разд. 6.4.3 получаем искомую зависимость

$$R_{mn}=R_0-\frac{2\eta}{k}\cdot p_{mn}. \qquad (1)$$

Если проверить соотношение (1) при помощи некоторых экспериментальных значений R_{mn} и рассчитанных порядков связей, то получается прямая регрессии*. Ниже

* Отличное изложение элементов регрессионных расчетов можно найти у Хельбронера (см. приложение П.1).

Регрессия — зависимость среднего значения случайной величины y от другой, неслучайной величины x. Понятие «регрессия» в некотором смысле обобщает понятие «функциональная зависимость».— *Прим. перев.*

Длины связей и порядки связи ароматических соединений

Соединение	Связь	Порядок связи	Длина связи экспериментальная	Длина связи рассчитанная[a]
Бензол	Все	0,667	1,397	1,386
Нафталин	1	0,727	1,365	1,376
	2	0,555	1,425	1,416
	3	0,518	1,393	1,429
	4	0,603	1,404	1,401
Антрацен	1	0,737	1,370	1,396
	2	0,535	1,423	1,423
	3	0,606	1,396	1,400
	4	0,485	1,436	1,442
	5	0,586	1,408	1,406
Пирен	1	0,536	1,45	1,422
	2	0,523	1,39	1,427
	3	0,594	1,42	1,404
	4	0,670	1,39	1,385
	5	0,504	1,45	1,435
	6	0,777	1,39	1,272
Перилен	1	0,707	1,38	1,372
	2	0,552	1,38	1,417
	3	0,526	1,45	1,426
	4	0,629	1,45	1,394
	5	0,644	1,38	1,392
	6	0,529	1,45	1,425
	7	0,414	1,50	1,475
Коронен	1	0,538	1,415	1,422
	2	0,745	1,385	1,373
	3	0,538	1,430	1,422
	4	0,522	1,430	1,428
Овален	1	0,557	1,407	1,415
	2	0,519	1,416	1,429
	3	0,764	1,355	1,372
	4	0,511	1,438	1,432
	5	0,508	1,432	1,433
	6	0,526	1,431	1,426
	7	0,604	1,396	1,401
	8	0,541	1,427	1,421
	9	0,535	1,413	1,422
	10	0,497	1,428	1,437
	11	0,521	1,410	1,428
	12	0,726	1,386	1,375

[a] Рассчитано по формуле: $R_{mn} = 1{,}37 + 0{,}04\,(0{,}8 - p_{mn}) + 0{,}6\,(0{,}8 - p_{mn})^2$.

вычисленные нами длины связей для бутадиена сопоставлены с экспериментальными значениями:

$m—n$	p_{mn}	R_{mn} (эксп), Å	R_{mn} (расч), Å
1—2	0,894	1,337	1,356
2—3	0,447	1,483	1,431

Как можно видеть из этого сравнения, модель МОХ приводит к слишком сильному выравниванию связей. Это является естественным следствием чрезмерного акцента на делокализацию электронов в модели МО. В табл. 8 приведены порядки и длины связей для ряда ароматических соединений.

8.2. Дипольные моменты

См. расчет метиленциклопропена и сделанные там краткие замечания (разд. 6.3.2).

8.3. Электронные спектры

Вспомним понятие вероятности перехода из физики излучательных процессов. Известно, что если электронная система в основном состоянии $|n\rangle$ подвергается облучению с плотностью $\rho(\nu_{mn})$, то вероятность поглощения одного фотона $h\nu_{mn}$ и вероятность перехода $E_n \to E_m$ определяются соотношением $W_{n\to m} = B_{n\to m}\cdot\rho(\nu_{mn})$, где $B_{n\to m}$ — коэффициент Эйнштейна

$$B_{\to m} = \frac{8e^2\pi^3 g}{3h^2 c}\left(\mu^2_{x_{mn}} + \mu^2_{y_{mn}} + \mu^2_{z_{mn}}\right);$$

величина g указывает степень вырождения возбужденного состояния $|m\rangle$. Дипольный момент перехода определяется как

$$\mu_{x_{mn}} = \langle\psi_m | \Sigma ex_i | \psi_n\rangle \text{ (аналогично } \mu_{y_{mn}}, \mu_{z_{mn}}).$$

Суммирование распространяется на все электроны i. Напомним, что при этом выводе мы пренебрегли вероят-

ностью перехода, обусловленного магнитным диполем и электрическим квадруполем.

Момент перехода зависит от собственных функций и распределения электронов между основным и возбужденным состоянием. Если все моменты перехода равны нулю, переход запрещен. Если только один момент равен нулю, переход поляризован вдоль соответствующей оси; если два момента равны нулю, переход поляризован в плоскости обеих осей.

Для обработки спектров поглощения важны понятия «дипольной» силы D_{mn} и «осцилляторной» силы f_{mn} перехода, которые определяются следующим образом:

$$D_{mn} = \frac{3h^2c}{8e^2\pi^3 g} B_{n\to m},$$

$$f_{mn} = \frac{mhc^2\bar{\nu}}{\pi e^2} B_{n\to m},$$

где m — масса покоя электрона и $\bar{\nu}$ — волновое число.

Далее, теория показывает, что между этими величинами и коэффициентом экстинкции $\varepsilon(\bar{\nu})$ соответствующей полосы поглощения существует зависимость вида (мы приводим формулы только для растворенного вещества)

$$D_{mn} = \frac{1}{g} 3{,}94 \cdot 10^{-20} \int \bar{\nu} \cdot \varepsilon(\bar{\nu})\, d\bar{\nu},$$

$$f_{mn} = 4{,}32 \cdot 10^{-9} \int \varepsilon(\bar{\nu})\, d\bar{\nu}.$$

Интеграл $\int \varepsilon(\bar{\nu})d\bar{\nu}$ соответствует площади под кривой поглощения (*интегральная интенсивность полосы*).

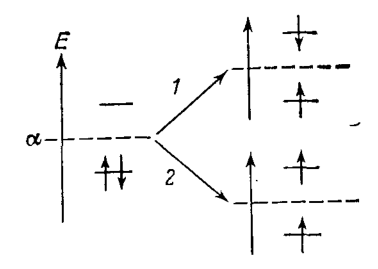
Таким образом, наряду с возможностью сравнения величин $E_m - E_n$ (т. е. собственных значений) и $\bar{\nu}$ при обработке спектров поглощения появляется новая ценная возможность соотнесения квантовомеханических величин (моменты перехода, т. е. собственные функции) с экспериментальными (интегральная интенсивность полосы). На практике часто используют приближенные значения силы осциллятора, которые определяются следующим образом:

$$f'_{mn} = 4{,}32 \cdot 10^{-9} \cdot \varepsilon_{\max} \cdot \Delta\bar{\nu}_{\frac{1}{2}},$$

где ε_{max} — максимальное значение коэффициента экстинкции и $\Delta\nu_{\frac{1}{2}}$ — полуширина полосы (ширина полосы при поглощении, равном половине максимального).

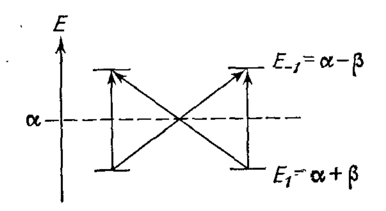
Так же как и модель потенциального ящика, модель МОХ позволяет хорошо описывать определенные полосы поглощения в некоторых специальных случаях (сильное, выровненное π-сопряжение в альтернантных системах). Однако и здесь, как и при рассмотрении энергии возбуждения электрона, сказываются границы применимости обеих моделей, обусловленные пренебрежением взаимодействием электронов.

Так, в модели МОХ переходы с высшего занятого на низший свободный уровень (называемые $N \rightarrow V_1$-переходами), которые приводят к синглетному состоянию



в случае *1* и триплетному состоянию в случае *2*, должны происходить с поглощением одинаковой энергии возбуждения. Однако, согласно правилу Гунда, триплетное состояние стабильнее синглетного. Следовательно, здесь постановка задачи в модели МОХ неверна с самого начала. Аналогично при обсуждении схемы термов МОХ для альтернантных систем (рис. 14) возникало противоречие с экспериментальными результатами. На основании рис. 14 второе вырожденное состояние, которое достигается за счет энергетически одинаковых переходов $E_{-2} - E_1 = -(x_2 + x_1)\beta$ и $E_{-1} - E_2 = -(x_1 + x_2)\beta$, должно быть дважды вырожденным. Однако это не соответствует экспериментальным данным. В результате взаимодействия электронов происходит расщепление вырожденного состояния. Это проявляется еще более ярко

в случае циклических углеводородов с дважды вырожденными МО, как, например, у бензола, для которого простой вырожденный 2β-переход оказывается расщепленным на три компоненты (256, 200 и 180 нм).



Тем не менее для определенных полос больших π-систем, например для полос, соответствующих полосе 200 нм бензола (называемой ^1L_a-полосой), совпадение с рассчитанными разностями энергии в методе МОХ оказывается довольно хорошим.

В молекулах с гетероатомами дополнительно могут возникать $n \rightarrow \pi^*$-переходы. Под последними подразумевают переход электрона свободной пары гетероатома (например, азота) на разрыхляющую МО.

8.4. Предварительные замечания к моделям, описывающим кинетику реакций

Прежде чем обратиться к трактовке кинетики реакций в рамках квантовомеханических моделей, уместно напомнить адиабатическое приближение, или приближение Борна — Оппенгеймера (гл. 4). Было высказано предположение, что движение электронов и ядер может быть разделено в рамках уравнения Шредингера и записано при помощи оператора Гамильтона, который представляет кинетическую и потенциальную энергию электронов в поле покоящихся ядер. Решения уравнения Шредингера с таким оператором Гамильтона для различных положений двух ядер мы уже рассматривали при анализе кривых потенциала для двухатомных молекул (см., например, гл. 4 и часть I разд. 6.2). Когда имеется более двух ядер и энергию нужно изобразить графически как функцию, например, n межъядерных расстояний, это приводит к

гиперповерхностям, которые являются n-мерными областями в ($n + 1$)-мерном пространстве. Ниже при обсуждении реакций с участием трех ядер (т. е. когда в качестве координат фигурируют два расстояния) используется двухмерная гиперповерхность в трехмерном пространстве. При графическом изображении здесь, как и в картографии, пользуются диаграммами горизонталей (рис. 25).

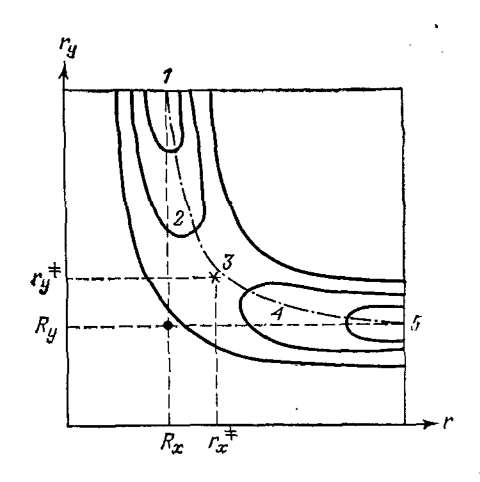


Рис. 25. Контурная диаграмма энергетической поверхности для трехцентровой реакции.

Из таких диаграмм можно получить важную информацию о равновесных расстояниях, энергии диссоциации и о пути реакции. Разумеется, при этом необходимо учитывать, что применяется адиабатическое приближение, и доказывать правомерность сделанных в его рамках предположений; в противном случае гиперповерхность потенциала уже не является строго определенной.

Чтобы связать кинетику с теорией МОХ, рассмотрим реакцию замещения ароматического углеводорода и постулируем пять ее стадий, представленных на рис. 26. Откажемся от конкретизации электрофильного или нуклеофильного характера заместителей (и, следовательно, заряда промежуточного состояния *3*). Координатами ядер служат расстояния C—X(r_x) и C—Y(r_y), причем можно

выделить следующие расстояния: R_x и R_y (длины связей в состояниях *1* и *5*), $r_x^{\neq}$ и $r_y^{\neq}$ (равновесные расстояния в состоянии *3*). Состояние *3* вследствие разрыва сопряжения характеризуется высшей π-электронной энергией. На рис. 25 показана диаграмма горизонтальных сечений

Рис. 26. Стадии реакции замещения в ароматическом ряду.

энергетической гиперповерхности: путь реакции проходит через низшие точки своеобразного «дна долины» в «энергетических горах». Такое представление станет понятным, если наглядно пояснить «профиль гор» сечением,

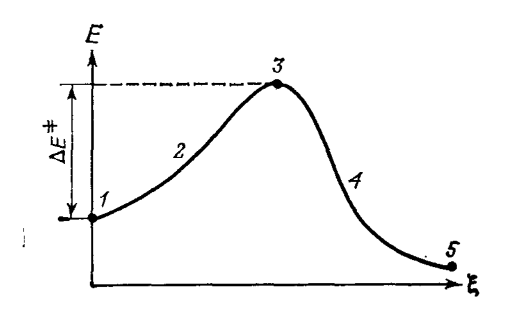


Рис. 27. Профиль реакции.

перпендикулярным осям r_y или r_x; его контур соответствует уже известной нам кривой потенциала для двухъядерной структуры с минимумом энергии.

Координаты пути реакции, проходящего по дну долины, называют *координатой реакции* ξ. График зависимости E от ξ представляет так называемый *профиль реак-*

ции (рис. 27), из которого можно определить *энергию активации* $\Delta E^{\neq}$. Эта величина связана со скоростью реакции, что позволяет связать теорию с экспериментом. Однако при этом подходе было введено много упрощающих предположений, и мы не будем проводить дальше его обсуждение. Сформулируем кратко постановку задачи: необходимо найти для переходного состояния *3* взаимосвязь между $\Delta E^{\neq}$ и параметрами теории Хюккеля, например с энергией делокализации. При этом переходное состояние, о котором в большинстве случаев из эксперимента можно узнать очень немного, моделируется таким образом, чтобы квантовохимическая трактовка имела смысл и была возможна. В нашем случае замещения в ароматическом ряду применяется в основном модель Уэланда, в которой $r_x^{\neq} = R_x$ и $r_y^{\neq} = R_y$. Для критического анализа этой и других кинетических моделей необходим более глубокий подход на основе теории кинетики реакций и теории МО.

8.5. Спиновые плотности

Вводная полуклассическая теория явления магнитного резонанса была уже изложена кратко в разд. 6.1.6 (часть I). Дополним ее элементарным квантовомеханическим рассмотрением частицы со спином $^1/_2$ (электрон или ядро со спином $^1/_2$). До сих пор мы вообще не размышляли над квантовомеханическим «обоснованием» понятия «спин». Теперь мы также не можем дать такое обоснование, поскольку для этого следовало бы заняться релятивистской квантовой механикой, ибо спин — это релятивистское явление. Ход наших рассуждений выглядит так. Предположим, что спин является физически наблюдаемым свойством, подобным уже известному нам орбитальному моменту количества движения, и постулируем для его квантовомеханической обработки (для записи соответствующих операторов, собственных функций и собственных значений) некоторые факты, которые мы просто позаимствуем из строгой теории. Это следующие факты.

Пусть имеется два оператора $\mathbf{S}^2$ и $\mathbf{S}_z$, которым соот-

ветствуют следующие собственные функции и собственные значения:

$$\mathbf{S}^2\alpha = \frac{1}{2}\left(\frac{1}{2}+1\right)\hbar^2\alpha,$$

$$\mathbf{S}^2\beta = \frac{1}{2}\left(\frac{1}{2}+1\right)\hbar^2\beta,$$

$$\mathbf{S}_z\alpha = \frac{1}{2}\hbar\alpha, \tag{1}$$

$$\mathbf{S}_z\beta = -\frac{1}{2}\hbar\beta.$$

Следовательно, функции α и β — собственные функции оператора $\mathbf{S}_z$ с собственными значениями $+{}^1/_2$ и $-{}^1/_2$ соответственно (с $\hbar$ в качестве атомной единицы). Соотношения (1) справедливы также и для спина ядра, равного ${}^1/_2$, но при этом чаще всего вместо $\mathbf{S}$ записывают $\mathbf{I}$. Однако при переходе к оператору магнитного спинового момента возникает существенное различие. Если для электрона справедливы соотношения

$$\mu = -g_e\mu_B\mathbf{S} \quad \text{или} \quad \mu_z = -g_e\mu_B\mathbf{S}_z, \tag{2а}$$

то для ядра, напротив,

$$\mu = g_N\mu_k\mathbf{I} \quad \text{или} \quad \mu_z = g_N\mu_k\mathbf{I}_z. \tag{2б}$$

Следовательно, в противоположность ядру в случае электрона вектор спинового магнитного момента антипараллелен спиновому вектору; g_e и g_N — постоянные величины (g-факторы), их вывод здесь не может быть приведен. Из классического соотношения

$$E = -\mu_z \cdot H_z$$

(т. е. $\mathbf{S}$ и $\mathfrak{H}$ должны лежать в z-направлении) для *спинового гамильтониана* вытекают следующие квантовомеханические определения, соответствующие соотношениям (2а) и (2б):

$$\mathcal{H}_e = g_e\mu_B H_z\mathbf{S}_z,$$

$$\mathcal{H}_N = -g_N\mu_k H_z\mathbf{I}_z.$$

Из уравнений для собственных значений

$$\mathscr{H}\alpha = E_\alpha \alpha,$$
$$\mathscr{H}\beta = E_\beta \beta$$

получаем для энергии (в атомарных единицах) электрона и ядра:

электрон $E_\alpha = +\frac{1}{2} g_e \mu_B H_z,$

$$E_\beta = -\frac{1}{2} g_e \mu_B H_z,$$

ядро $E_\alpha = -\frac{1}{2} g_N \mu_k H_z,$

$$E_\beta = +\frac{1}{2} g_N \mu_k H_z.$$

В результате имеем уже выведенное ранее условие резонанса (разд. 6.1.6, часть I)

$$\Delta E = h\nu = g_i \mu_i H_z.$$

При рассмотрении взаимодействия между спиновыми моментами электрона и ядра мы должны констатировать два различных типа взаимодействия. К первому типу относится диполь-дипольное взаимодействие, вполне понятное и в рамках классической модели: оно анизотропно и дает важную информацию при изучении электронного парамагнитного (спинового) резонанса (ЭПР) монокристаллов (здесь подробно не обсуждается). Для нашего изложения большое значение имеет другой тип взаимодействия — изотропное контактное взаимодействие Ферми, которое не имеет классических аналогий. Оно всегда проявляется в явлениях, для которых вероятность пребывания электрона в пространстве, занятом ядром, не равна нулю. В одноэлектронной модели этот случай реализуется для *s*-электронов. Оператор, представляющий взаимодействие, получается путем перемножения $\mathbf{S}$ и $\mathbf{I}$ (в нашем случае $\mathbf{S}_z$ и $\mathbf{I}_z$). Для системы одно ядро — один электрон спиновый гамильтониан имеет вид

$$\mathscr{H}_z = g_e \mu_B H_z \mathbf{S}_z - g_N \mu_k H_z \mathbf{I}_z + ha \mathbf{S}_z \mathbf{I}_z,$$

где h — постоянная Планка и a — константа сверхтонкого взаимодействия.

Собственные функции оператора $\mathscr{H}_z$ мы запишем приближенно в виде произведений собственных функций операторов $\mathbf{S}_z$ и $\mathbf{I}_z$:

$$\psi_1 = \alpha(e)\,\alpha(N),$$
$$\psi_2 = \alpha(e)\,\beta(N),$$
$$\psi_3 = \beta(e)\,\alpha(N),$$
$$\psi_4 = \beta(e)\,\beta(N).$$

При помощи соотношений (1) решим уравнение для собственных значений

$$\mathscr{H}_z\psi_n = E_n\psi_n \qquad (n = 1,2,3,4);$$

получим

$$E_1 = \frac{1}{2} g_e\mu_B H_z - \frac{1}{2} g_N\mu_k H_z + \frac{1}{4} ha,$$

$$E_2 = \frac{1}{2} g_e\mu_B H_z + \frac{1}{2} g_N\mu_k H_z - \frac{1}{4} ha,$$

$$E_3 = -\frac{1}{2} g_e\mu_B H_z - \frac{1}{2} g_N\mu_k H_z - \frac{1}{4} ha,$$

$$E_4 = -\frac{1}{2} g_e\mu_B H_z + \frac{1}{2} g_N\mu_k H_z + \frac{1}{4} ha.$$

Таким образом, мы получаем результат, очень важный для спектроскопии ЭПР высокого разрешения. Следствием изотропного контактного взаимодействия Ферми оказывается расщепление: вместо двух уровней ЭПР, отличающихся на энергию

$$\Delta E = g_e\mu_B H_z,$$

имеются четыре уровня энергии (расположенные в порядке увеличения энергии) $E_3 < E_4 < E_1 < E_2$. При этом в E_2 и E_3 спины ядра и электрона параллельны, а в E_1 и E_4 антипараллельны.

Однако не все переходы между этими уровнями разрешены. Мы не можем подробно останавливаться на квантовомеханической трактовке запрещенных переходов, поэтому возьмем ее готовые результаты. В нашем случае,

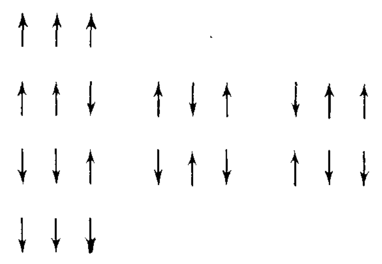
согласно теории, переходы $E_3 \longleftrightarrow E_1$ и $E_4 \longleftrightarrow E_2$ разрешены. Таким образом, мы получаем две линии в спектре ЭПР, которые соответствуют энергиям:

$$E_1 - E_3 = g_e \mu_B H_z + \frac{1}{2} ha,$$

$$E_2 - E_4 = g_e \mu_B H_z - \frac{1}{2} ha.$$

Следовательно, обе линии расположены симметрично относительно $g_e \mu_B H_z$ и отличаются на величину ha. И в этом случае, рассматривая константу взаимодействия, обусловливающую *сверхтонкую структуру* (СТС), мы снова сталкиваемся с величиной, которая может быть выведена теоретически и получена экспериментально.

Рассмотрим очень простую систему. С увеличением числа ядер, с которыми электрон может вступать во взаимодействие, картина усложняется. Возьмем, например, радикал метил $CH_3 \cdot$. Здесь два направления спина электрона могут комбинироваться со следующими четырьмя положениями спинов ядер (символическое изображение):



Отсюда можно сделать вывод, что должны появиться четыре линии СТС с соотношением интенсивностей 1 : 3 : 3 : 1 (в табл. 9 дана сводка спектров СТС для систем с постепенно увеличивающимся числом ядер).

Для согласования с результатами подхода МОХ важно следующее: ароматические радикалы проявляют СТС, несмотря на то, что свободный электрон следует приписать π-МО в приближении Хюккеля (с электронной плотностью, обращающейся в нуль в плоскости кольца). За этот эффект ответственно σ-π-взаимодействие. Напраши-

Таблица 9

N	Соотношение интенсивности ($N+1$) линий СТС
0	1
1	1 1
2	1 2 1
3	1 3 3 1
4	1 4 6 4 1
5	1 5 10 10 5 1

вается мысль — связать константу взаимодействия СТС a со *спиновой плотностью* (точнее, с разностью электронной плотности для π-электронов с α- и β-спинами) на атоме углерода:

$$a_m = Q \cdot \rho_m, \quad (3)$$

где a_m — константа взаимодействия протонов у m-го атома углерода, ρ_m — спиновая плотность на m-м атоме углерода и Q — эмпирическая постоянная.

В рамках приближения МОХ спиновая плотность ρ_m равна c^2_{Nm}, где c_{Nm} — коэффициент линейной комбинации m-го атома углерода в N-й МО, на которой локализован неспаренный электрон. Например, можно предположить, что неспаренный электрон анион-радикала нафталина локализован на низшей разрыхляющей МО нейтральной молекулы (табл. 10).

В качестве упражнения рассчитайте константы взаимодействия a_1 и a_2 при $Q = 29$ Гс (значение Q лежит в интервале 20—30 Гс), используя табл. 10, и сравните полученные значения с экспериментальными (4,95 и 1,83 Гс соответственно); руководствуясь табл. 11, проверьте дополнительно соотношение (3).

Интересно отметить, что для ряда соединений экспериментально получаются также и отрицательные значения спиновых плотностей, что нельзя объяснить в рамках простой модели МОХ. Здесь снова возникает необходимость учета электронной корреляции. Продемонстрируем это на простом примере. Пусть неспаренный i-й электрон с α-спином (↑) должен занять МО $\psi_N = \sum_m c_{Nm} | m \rangle$ π-системы, фрагмент которой

Таблица 10

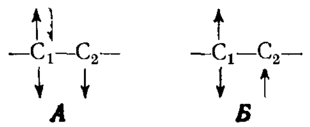
E_n (β)	C_1, C_4, C_5, C_8	C_2, C_3, C_4, C_7	C_9, C_{10}
$\alpha + 2,303\beta$	0,3006	0,2307	0,4614
$\alpha + 1,618\beta$	0,2629	0,4253	0,0000
$\alpha + 1,303\beta$	0,3996	0,1735	0,3471
$\alpha + 1,000\beta$	0,0000	—0,4083	0,4083
$\alpha + 0,618\beta$	0,4253	0,2629	0,0000
α	. . .	. . . .	. . . .
$\alpha - 0,618\beta$	0,4253	—0,2629	0,0000
$\alpha - 1,000\beta$	0,0000	—0,4083	0,4083
$\alpha - 1,303\beta$	0,3996	—0,1735	—0,3741
$\alpha - 1,618\beta$	0,2629	—0,4253	0,0000
$\alpha - 2,303\beta$	0,3006	—2,2307	—0,4614

Таблица 11

Сверхтонкое расщепление в случае ароматических радикалов

	Ион-радикал	m	Анион a_m^-	Катион a_m^+	c_{Nm}^2
I	Бензол	1	3,75		0,167
II	Нафталин	1	4,95		0,181
		2	1,83		0,069
III	Антрацен	1	2,74	3,06	0,097
		2	1,51	1,38	0,048
		9	5,34	6,53	0,193
IV	Тетрацен	1	1,55	1,69	0,056
		2	1,15	1,03	0,034
		5	4,25	5,06	0,147

—C_1—C_2— мы будем рассматривать. В этом случае $c_{N2} \approx 0$, следовательно, i-й электрон локализован преимущественно у атома C_1. Два спаренных π-электрона на МО ψ_M должны обладать равными вероятностями нахождения у атомов C_1 и C_2 ($c_{M1} = c_{M2}$). В простой теории МОХ два состояния *А* и *Б* должны быть энергетически вырождены:



Однако этого *не происходит* вследствие обменного взаимодействия, которое здесь снова «вступает в игру» как правило Гунда. Состояние *А* оказывается энергетически предпочтительным. Это явление называют спиновой поляризацией (здесь идет речь о спиновой поляризации типа π — π; существует также спиновая поляризация типа σ — π). Результатом спиновой поляризации является повышение спиновой плотности на атоме C_1 и уменьшение ее на атоме C_2. Но мы условились, что $c_{N2} \approx 0$, поэтому спиновая плотность на атоме C_2 может принимать также отрицательные значения. Естественно, что количественная трактовка спиновой поляризации возможна только в рамках более глубоких подходов: применяют либо метод КВ, либо метод ССП (так называемый «неограниченный» метод ССП), в которых снимается ограничение, что каждые два спаренных π-электрона должны занимать одну и ту же орбиталь.

Приложения

П. 1. СОБСТВЕННЫЕ ЗНАЧЕНИЯ И КОЭФФИЦИЕНТЫ ЛИНЕЙНЫХ КОМБИНАЦИЙ В ТЕОРИИ МОХ ДЛЯ НЕКОТОРЫХ СОЕДИНЕНИЙ

Результаты машинных расчетов

Приведены данные только для занятых состояний. Энергии указаны в β-единицах с α в качестве нулевой точки. Нумерация коэффициентов линейных комбинаций определяется символической структурной формулой. Неприведенные коэффициенты идентичны с указанными с точностью до знака из соображений симметрии.

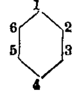
Бутадиен 1—2—3—4

E (β)	c_1	c_2
1,61803	0,37175	0,50150
0,61803	0,60150	0,37175

Гексатриен 1—2—3—4—5—6

E (β)	c_1	c_2	c_3
1,80194	0,23192	0,41791	0,52112
1,24698	0,41791	0,52112	0,23192
0,44504	—0,52112	—0,23192	0,41791

Бензол



E (β)	c_1	c_2
2,000	0,40825	0,40825
1,000	0,5735	0,28868
1,000	0,00000	0,50000

Нафталин

E (β)	c_1	c_2	c_9
2,30278	0,30055	0,23070	0,46140
1,61803	0,26287	0,42533	0,00000
1,30278	0,39958	0,17352	0,34705
1,00000	0,00000	—0,40825	0,40825
0,61803	0,42533	0,26286	0,00000

Фульвен

E (β)	c_1	c_2	c_5	c_6
2,11492	0,42937	0,38513	0,52296	0,24727
1,00000	0,00000	—0,50000	0,50000	0,50000
0,61805	0,60150	0,37175	0,00000	0,00000

Пентален

E (β)	c_1	c_2	c_7
2,34292	0,31793	0,27139	0,47349
1,41421	0,35355	0,50000	0,00000
1,00000	0,40825	0,00000	0,40825
0,47068	—0,12068	—0,51279	0,45598

Гептален

E (β)	c_1	c_2	c_3	c_{11}
2,27841	0,29211	0,20856	0,18307	0,45699
1,73205	0,20412	0,25355	0,40825	0,00000
1,48119	0,37469	0,25297	0,00000	0,30203
1,31743	—0,05801	0,28906	0,43883	—0,36549
1,00000	0,35355	0,35355	0,00000	0,00000
0,00000	0,40825	0,00000	—0,40825	0,00000

Анилин

E (β)	c_1	c_2	c_3	c_4	c_5
2,21051	0,44587	0,53972	0,37360	0,28612	0,25887
1,50467	—0,57215	—0,28875	0,06884	0,39233	0,52148
1,00000	0,00000	0,00000	—0,50000	—0,50000	0,00000
0,50428	—0,61959	0,30714	0,38724	—0,11186	—0,44365
—1,00000	0,00000	0,00000	0,50000	—0,50000	0,00000
—1,15538	—0,25710	0,55415	—0,19158	—0,33281	0,57610
—2,06408	0,15443	—0,47318	0,41113	—0,37542	0,36376

Табличные издания

Выше были представлены только самые элементарные данные для некоторых избранных соединений. Из полезных и подробных таблиц следует указать также следующее издание: Heilbronner-Straub, HMO-Hückel-Molecular Orbitals, Springer-Verlag, Berlin — Heidelberg — New York, 1966.

Эти таблицы особенно полезны в качестве базиса для дальнейших расчетов с применением метода возмущений. Они составлены при помощи программы, приведенной полностью на ФОРТРАНе. В них содержатся не только собственные значения, коэффициенты линейных комбинаций, плотности зарядов и порядки связей, но также и не рассмотреные в этой книге поляризуемости атом — атом,

Собственные значения и хюккелевские коэффициенты

	1	2	3	4
1	1,618034	,618034	—,618034	—1,618034
1	,371748	,601501	,601501	,371748
2	,601501	,371748	—,371748	—,601501
3	,601501	—,371748	—,371748	,601501
4	,371748	—,601501	,601501	—,371748

Полные порядки связей

	1	2	3	4
1	1,000000			
2	,894427	1,000000		
3	0	,447214	1,000000	
4	—,447214	0	,894427	1,000000

Полная энергия π-электронов 4,472136.

К собственным значениям и хюккелевским коэффициентам

Номера столбцов (от 1 до 4) соответствуют нумерации собственных значений связывающих и разрыхляющих МО по мере увеличения их энергии. Номера строчек второго блока (от 1 до 4) систематизируют АО так, чтобы напечатанные в строчках коэффициенты Хюккеля соответствовали нумерации формулы, приведенной в заголовке таблицы. Нули перед запятыми не приведены в соответствии с указаниями программы.

К полным порядкам связей $P_{\mu\nu}$

При $\mu = \nu$ можно получить также и плотности зарядов; если μ — индекс столбцов, а ν — индекс строчек, то получается симметричная матрица, из которой приведена только нижняя часть. Плотности зарядов расположены на главной диагонали.

связь — атом и связь — связь. Прилагаются также подробные указания к пользованию таблицами. Для иллюстрации их премуществ приведем выдержку из таблицы (стр. 278) для бутаднена, полезную для читателя этой книги, и дадим краткие пояснения.

Следует упомянуть еще следующие табличные издания:

Coulson C., Streitwieser A., Jr., Dictionary of π-Electron Calculations, Pergamon-Press, Oxford, 1965.

Herman F., Skillman S., Atomic Structure Calculations, Prentice-Hall, Inc., New Jersey, 1963.

П. 2. ТАБЛИЦЫ ХАРАКТЕРОВ ВАЖНЕЙШИХ ТОЧЕЧНЫХ ГРУПП

Группы C_1, C_2, C_i, C_s

C_1	E
A	1

C_i	C_2	$C_{1h} \equiv C_s$		
			E	I
			E	C_2
			E	σ_h
A_g	A; z	A'; x, y	1	1
A_u; x, y, z	B; x, y	A''; z	1	—1

Группа C_3

C_3	E	C_3	C_3^2
A; z	1	1	1
E; $x \pm iy$	1	ω	ω^2
	1	ω^2	ω

Здесь $\omega = e^{\frac{2\pi i}{3}}$; из C_3 получают $\begin{cases} C_{3h} = C_3 \times \sigma_h \\ C_{3i} = C_3 \times i \end{cases}$

Группы C_4 *и* S_4

C_4 / S_4	E / E	C_2 / C_2	C_4 / S_4	C_4^3 / S^3
A; z	1	1	1	1
B	1	1	—1	—1
E; $x \pm iy$	1	—1	i	$-i$
	1	—1	$-i$	i

Из C_4 получают $C_{4h} = C_4 \times i$.

Группа C_6

C_6	E	C_6	C_3	C_2	C_3^2	C_6^5
A; z	1	1	1	1	1	1
B	1	—1	1	—1	1	—1
E_1	1	ω^2	ω^4	1	ω^2	ω^4
	1	ω^4	ω^2	1	ω^4	ω^2
E_2; $x \pm iy$	1	ω	ω^2	ω^3	ω^4	ω^5
	1	ω^5	ω^4	ω^3	ω^2	ω

Здесь $\omega = e^{\frac{2\pi i}{6}}$; из C_6 получают $C_{6h} = C_6 \times i$.

Группы C_{2h}, C_{2v}, D_2

C_{2h}			E	C_2	σ_h	I
	C_{2v}		E	C_2	σ_v	σ_v'
		D_2	E	C_2^Z	C_2^Y	C_2^X
A_g	A_1; z	A_1	1	1	1	1
B_g	B_2; y	B_3; x	1	—1	—1	1
A_u; z	A_2	B_1; z	1	1	—1	—1
B_u; $x \pm iy$	B_1; x	B_2; y	1	—1	1	—1

Из D_2 получают $D_{2h} = D_2 \times i$.

Группы D_3 и C_{3v}

D_3	E	$2C_3$	$3C_2'$
C_{3v}	E	$2C_3$	$3\sigma_h$
A_1	1	1	1
A_2; z	1	1	—1
E; $x \pm iy$	2	—1	0

Из D_3 получают $D_{3d} = D_3 \times i$.

Группы D_4, C_{4v}, D_{2d}

D_4	E	C_2	$2C_4$	$2C_2$	$2C_2$
C_{4v}	E	C_2	$2C_4$	$2\sigma_v$	$2\sigma_d$
D_{2d}	E	C_2	$2S_4$	$2C_2$	$2\sigma_d$
A_1	1	1	1	1	1
A_2; z	1	1	1	−1	−1
B_1	1	1	−1	1	−1
B_2	1	1	−1	−1	1
E; $x \pm iy$	2	−2	0	0	0

Из D_4 получают $D_{4h} = D_4 \times i$.

Группы D_6, C_{6v}, D_{3h}

D_6			E	C_2	$2C_3$	$2C_6$	$2C_2$	$3C'_2$
	C_{6v}		E	C_2	$2C_3$	$2C_6$	$3\sigma_d$	$3\sigma_v$
		D_{3h}	E	σ_h	$2C_3$	$2S_6$	$3C_2$	$3\sigma_v$
A_1	A_1; z	A'_1	1	1	1	1	1	1
A_2; z	A_2	A'_2	1	1	1	1	−1	−1
B_1	B_2	A''_1	1	−1	1	−1	1	−1
B_2	B_1	A''_2; z	1	−1	1	−1	−1	1
E_2	E_2	E'; $x \pm iy$	2	2	−1	−1	0	0
E_1; $x \pm iy$	E_1; $x \pm iy$	E''	2	−2	−1	1	0	0

Из D_6 получают $D_{6h} = D_6 \times i$.

Группа T

T	E	$3C_2$	$4C_3$	$4C'_3$
A	1	1	1	1
E	1	1	ω	ω^2
	1	1	ω^2	ω
T	3	−1	0	0

Здесь $\omega = e^{\frac{2\pi i}{3}}$; из T получают $T_h = T \times i$.

Группы O и T_d

O	E	$8C_3$	$3C_2$	$6C_2$	$6C_4$
T_d	E	$8C_3$	$3C_2$	$6\sigma_d$	$6S_4$
A_1	1	1	1	1	1
A_2	1	1	1	−1	−1
E	2	−1	2	0	0
T_2	3	0	−1	1	−1
T_1; x, y, z	3	0	−1	−1	1

Из O получают $O_h = O \times i$.

Группы D_∞ и $C_{\infty v}$

D_∞	E	$2C(\varphi)$	C_2
$C_{\infty v}$	E	$2C(\varphi)$	σ_v
A_1; z	1	1	1
A_2	1	1	−1
E_1; $x \pm iy$	2	$2\cos\varphi$	0
E_2	2	$2\cos 2\varphi$	0
⋮	⋮		.
E_k	2	$2\cos k\varphi$	0

Из D_∞ получают $D_{\infty h} = D_\infty \times i$.

П. 3. СПИСОК РЕКОМЕНДУЕМОЙ ЛИТЕРАТУРЫ

Вводные работы и квантовохимические монографии

Ballhausen C. J., Gray H. B., Molecular Orbital Theory, W. A. Benjamin Inc., New York, 1964.

Daudel R., Lefebvre R., Moser C., Quantum Chemistry, Interscience Publ. London, 1959.

Finkelnburg W., Einführung in die Atomphysik, 11./12. Aufl., Springer-Verlag, Berlin, Göttingen, Heidelberg, 1967.

Hartmann H., Theorie der chemischen Bindung auf quantentheoretischer Grundlage, Springer-Verlag, Berlin, Göttingen, Heidelberg, 1954.

Heber G., Weber G., Grundlagen der modernen Quantenphysik, 3. Aufl. Teil I, B. G. Teubner Verlagsgesellschaft, Leipzig, 1964.

Heitler W., Elementare Wellenmechanik, 2. Aufl., Verlag Friedr. Vieweg + Sohn, Braunschweig, 1961.

Ketelaar J., Chemische Konstitution. Friedr. Vieweg + Sohn, Braunschweig, 1964.

Pauling L., Die Natur der chemischer Bindung, 3. Aufl., Verlag Chemie, Weinheim, Bergstr., 1968.

Pauling L., Wilson E. B., Introduction to Quantum Mechanics with Application to Chemistry, McGraw-Hill, New York, 1935.

Pitzer K. S., Quantum Chemistry, Prentice Hall, Inc., New York, 1953.

Preuss H., Die Methoden der Molekülphysik und ihre Anwendungsbereiche, Akademie-Verlag, Berlin, 1959.

Preuss H., Quantenchemie für Chemiker, Verlag Chemie, Weinheim, Bergstr., 1966.

Preuss H., Quantentheoretische Chemie, Bd. I—III, Bibliographisches Institut, Mannheim, 1963—1967.

Волькенштейн М. В., Строение и физические свойства молекул, изд-во АН СССР, М.—Л., 1955.

Гельман Г., Квантовая химия, Гл. ред. техн.-теор. лит., М.—Л., 1937.

Давтян О. К., Квантовая химия, изд-во «Высшая школа», М., 1962.

Козман У., Введение в квантовую химию, ИЛ, М., 1960.

Коулсон Ч., Валентность, изд-во «Мир», М., 1965.

Маррел Дж., Кеттл С., Теддер Дж., Теория валентности, изд-во «Мир», М., 1968.

Паулинг Л., Природа химической связи, Гостехиздат, М.—Л., 1947.

Шпольский Э. В., Атомная физика, т. I, Введение в атомную физику, Физматгиз, М., 1963; т. II, Электронная оболочка атома и атомное ядро, Гос. изд. техн.-теор. лит., М.—Л., 1951.

Татевский В. М., Квантовая механнка н теорня строения молекул, изд-во МГУ, М., 1965.
Эйринг Г., *Уолтер Дж.*, *Кимбалл Дж.*, Квантовая химия, Госниздат, М., 1948.

Дополнительная литература

Гайтлер В., Квантовая теория излучення, ИЛ, М., 1956.
Гайтлер В., Элементарная квантовая механика, Госиниздат, М., 1948.
Грей Г., Электроны и химнческая связь, изд-во «Мир», М., 1967.
Кондон Е., *Шортли Г.*, Теория атомных спектров, ИЛ, М., 1951.
Мак-Вини Р., *Сатклиф Б.*, Квантовая механика молекул, изд-во «Мир», М., 1972.
Орчин М., *Джаффе Г.*, Разрыхляющие орбитали, изд-во «Мир», М., 1969.
Пиментел Г., *Спратли Р.*, Как квантовая механнка объясняет химическую связь, изд-во «Мир», М., 1973.
Робертс Дж., Расчеты по методу молекулярных орбнт, ИЛ, М., 1963.
Рюденберг К., Физическая природа химнческой связи, изд-во «Мир», М., 1964.
Синаноглу О., Многоэлектронная теория атомов, молекул и нх взаимодействий, изд-во «Мнр», М., 1966.
Слэтер Дж., Электронная структура молекул, изд-во «Мир», М., 1965.
Татевский В. М., Классическая теория строения молекул и квантовая механика, изд-во «Химия», М., 1973.
Шифф Л., Квантовая механика, ИЛ, М., 1959.
Шусторович Е. М., Новое в учении о валентности, изд-во «Знание», М., 1968.
Шусторович Е. М., Природа химической связи, изд-во АН СССР, М., 1963.
Шусторович Е. М., Химическая связь в органических соедииеииях, изд-во «Зиаиие», М., 1966.

Теория групп и кваитовая механика

Cotton F. A., Chemical Application of Group Theory, Interscience Publ. Inc., New York, 1963.
Heine V., Group Theory in Quantum Mechanics, Pergamon Press, Oxford, 1964.
Mathiak K., *Stingl P.*, Gruppentheorie, Friedr. Vieweg + Sohn, VEB Deutscher Verlag der Wissenschaften, Berlin, 1968.
McWeeny R., Symmetry, Pergamon Press, Oxford, 1963.
Tinkham M., Group Theory and Quantum Mechanics, McGraw-Hill, New York, 1964.
Wigner E., Gruppentheorie, Friedr. Vieweg + Sohn, Braunscweig, 1931.
Любарский Г. Я., Теория групп и ее примеиеиие в физике, Гостехиздат, М., 1957.

Петрашень М. И., *Трифонов Е. Д.*, Применение теории групп в квантовой механике, изд-во «Наука», М., 1967.
Хохштрассер Р., Молекулярные аспектры симметрии, изд-во «Мир», М., 1968.
Хейне В., Теория групп в квантовой механике, ИЛ, М., 1963.

Дополнительная литература

Вейль Г., Симметрия, изд-во «Наука», М., 1968.
Вигнер Е., Теория групп и ее приложения к квантовомеханической теории атомных спектров, ИЛ, М., 1961.
Вигнер Ю. П., Этюды о симметрии, изд-во «Мир», М., 1971.
Джаффе Г., *Орчин М.*, Симметрия в химии, изд-во «Мир», М., 1967.

Теория поля лигандов

Figgis B. N., Introduction to Ligand Fields, Interscience Publ., New York, 1966.
Griffith J. S., The Theory of Transition Metal Ions, Cambridge University Press, Cambridge, 1961.
JΦrgensen C. K., Absorption Spectra and Chemical Bonding in Complexes, Pergamon Press, Oxford, 1962.
JΦrgensen C. K., Orbitals in Atoms and Molecules, Academic Press Inc., London, 1962.
Schlafer H. L., *Gliemann G.*, Einfuhrung in die Ligandenfeldtheorie, Akademische Verlagsges, Frankfurt, M., Akademische Verlagsges. Geest & Portig K.-G., Leipzig, 1967.
Бальхаузен К., Введение в теорию поля лигандов, изд-во «Мир», М., 1964.
Берсукер И. Б., *Аблов А. В.*, Химическая связь в комплексных соединениях, Кишинев, Штиница, 1962.
Оргел Л., Введение в химию переходных металлов, изд-во «Мир», М., 1964.

Дополнительная литература

Барнард А., Теоретические основы неорганической химии, изд-во «Мир», М., 1968.
Басоло Ф., *Пирсон Р.*, Механизмы неорганических реакций, изд-во «Мир», М., 1971.
Берсукер И. Б., Строение и свойства координациоиных соединений, изд-во «Химия», М., 1971.
Дэй К., *Селбин Дж.*, Теоретическая неорганическая химия, изд-во «Химия», М., 1969.
Современная химия координационных соединений (под ред. Дж. Льюиса и Р. Уилкинса), ИЛ, М., 1963.

Теоретическая органическая химия

Heilbronner E., Bock H., Das HMO Modell und seine Anwendung, Verlag Chemie, Weiheim, Bergstr., 1968.

Murrell J. N., Elektronenspektren organischer Moleküle, Bibliographisches Institut, Mannheim, 1967.

Salem L., The MO-Theory of Conjugated Systems, W. A. Benjamin Inc., New York, 1966.

Sandorfy C., Die Elektronenspektren in der theoretischen Chemie, Verlag Chemie, Weinheim, Bergstr., 1961.

Staab H. A., Einführung in die theoretische organische Chemie, 3. Aufl., Verlag Chemie, Weinheim, Bergstr., 1962.

Suzuki H., Electronic Absorption Spectra and Geometry of Organic Molecules, Academic Press, New York, 1967.

Wiberg K. B., Physical Organic Chemistry, John Wiley & Sons, Inc., New York, 1964.

Беккер Г., Введенне в электронную теорию органических реакций, изд-во «Мир», М., 1965.

Стрейтвизер Э., Теория молекулярных орбит для химиков-органиков, изд-во «Мир», М., 1965.

Дополнительная литература

Базилевский М. В., Метод молекулярных орбит и реакционная способность органических молекул, изд-во «Химия», М., 1969.

Дьюар М., Теория молекулярных орбиталей в органической химии, изд-во «Мир», М., 1972.

Райд К., Курс физической органической химии, изд-во «Мир», М., 1972.

Хигаси К., Баба X., Рембаум А., Квантовая органическая химия, изд-во «Мир», М., 1967.

Казицына Л. А., Куплетская Н. Б., Применение УФ-, ИК- и ЯМР-спектроскопии в органической химии, изд-во «Высшая школа», М., 1971.

ПРЕДМЕТНЫЙ УКАЗАТЕЛЬ

Авогадро закон 11, 13
Азулен 235
Активационный анализ 46
Аллильный радикал 230
Альтернантные системы 227
Анилин 277
Анион-радикал 230
Аннигиляция 38
Антиферромагнетизм 169
Античастицы 37—39
Атомарные единицы 196
Атомное ядро 40
Атомные единицы массы 37
Атомные решетки 126
Атомный вес 11
Ацетилен 111

Базисный набор 183
Бальмера серия 51
Барионы 39
Бензол 236, 249, 251, 264, 275
  вековой определитель 236
  стандартные параметры 239
Бера закон 82
Бозоны 37
Бора магнетон 85, 153
Бора радиус 196
Борна — Оппенгеймера приближение 197, 264
Борна — Хабера цикл 139
Бойля — Мариотта закон 12
де Бройля уравнение 31
Брэкета серия 51
Бутадиен 275

Валентные колебания 83
Валентные структуры (схемы) 112, 243
Валентные углы 104, 107
Вандерваальсова связь 176
Вандерваальсовы силы 128
Вариационные расчеты 197
Вариационный метод 116
Вековое уравнение 199, 223
Вековой определитель 224
σ-π-Взаимодействие 271
Видеманна — Франца закон 169
Внутреннее давление 128
Внутреннее трение 24
Вода тяжелая 44

Водород
  атомарный, основное состояние 53
  — спектр 50
  молекула 92, 210
  молекулярный ион 197
  функции 184
Водородная связь 129
Волна материи 31
Вращательно-колебательные спектры 71, 78
Вращательное квантовое число 73, 75, 76
Вращательные спектры 71
Вырождение 59, 182
Вязкость 24

Газовая постоянная 14, 45
Газовая хроматография 24
Гайтлера — Лондона метод 102, 213
Гармонический осциллятор 78
Гаусса функция 195, 218
Гейзенберга соотношение неопределенности 32
Гексатриен 249, 275
Гептален 277
Гибридизация 104
Гибридные функции атома углерода 109
Гипероны 40
Главное квантовое число 58
Группы симметрии 145
Гука закон 78
Гунда правило 65

Дебая — Шерера метод 132
Действительные атомные орбитали 186
Дейтерий 43
Делокализация 215
  энергия 226, 267
Дефект массы 40
Деформационные колебания 83
Диамагнетизм 153
Диполь
  магнитный 85
  постоянный 118
Диполь-дипольное взаимодействие 269
Дипольный момент 118, 234, 261
Дирака символика 183

Днсперсня оптнческого вращения (ДОВ) 158
Дифракционные методы 90
Дифракция
нейтронов 91
рентгеновских лучей и электронов 134
Диффузия 23
Днэлектрнки 173
Днэлектрнческая проницаемость 118
Длнна свободного пробега 23

Закон равного распределения 18
Запрет пересечення 203
Заселенность энергетнческнх состояннй 86
Зеемана эффект 61
Зона проводнмости 173
Зонная модель 172, 244, 257

Идеальные
газы 12
твердые тела 15
Изолятор 173
Изомерный (хнмический) сдвиг 157
Изотопов разделенне 43
Интегралы
группового перекрывання 243
обменные 98
перекрывання 98, 198, 222, 236
Интегральная нntенснвность полосы 262
Интенснвность рассеяння 91
Интерметаллнческне фазы 175
Интерференцня атомных функцнй 207
Ионизация
при соударенннях 30
термическая 30
Ионная составляющая связн 121
Ионные
состояння 212
члены (термы) 103, 214
Ионный характер связн 125
Ионы в кристаллнческнх структурах 129

Капельная модель 41
Карбонат-ион 112
Катнон-радикал 230
Катодные лучи 30
Квадрупольное расщепленне 158
Квадрупольный момент 41
Квантовая теория 26, 32
Квантовые числа 63
Кельвина температура 12
Классннческая плотность заряда 207
Клаузиуса — Мосотти уравненне 119
Ковалентные связи в комплексах 166
Колебания ядер 78
Колебательное квантовое чнсло 79

Комплексные соединення 144, 152, 243
Комплексонометрня 144
Конфигурационное взаимодействие 210, 212
Коорднната реакцнн 266
Коорднннацнонное число 150
Коорднннационный полиэдр 130
Коттона эффект 160
Коэффнцнент экстннкцнн (поглощения) 82, 262
Коэффнцненты линейных комбинаций 198
Кратные связи 109
Крнсталлическая структура 129
Круговой (цнркулярный) дихроизм (КД) 158
Кулоновскнй
интеграл 98, 198, 223, 240, 241
потенцнал 54
Кюри точка 170

Лагерра присоединенный полином 188
Лаймана серия 51
Ламберта закон 82
Лантанннды 70
Лапласа оператор 153
Лауэграмма 133
Лептоны 38
Лннейная комбинацня атомных орбиталей 94, 113
Лошмидта число 13, 46
Людвига — Соре эффект 25

Магнетохнмня 153
Магннтный диполь 85
Магнитный момент 61
Маделунга число 138
Максвелла
закон распределення скоростей 19
уравнение 119
Масса
атомов 44
покоя 37
прнведенная 75
электрона 30
Масс-спектрометрия 45
Матрнцы топологическне 225
Маттауча нзобарный закон 40
Межатомные расстояння 258
Межмолекулярные снлы 127
Мезомерня 111
Мезоны 38, 40
Мессбауэровская спектроскопия 157
Металлнческая решетка 169
Металлнческая связь 169
Метан 117
Метиленциклопропен 232
Метильный радикал 41, 271
Метод
валентных связей (схем) 104, 212
вращающегося крнсталла 134

Метод
возмущений 190, 214, 245
ЛКАО 103
МО 101
МО ССП ЛКАО 216
ППП 236
разделения изотопов 25
SC_α 240
SC_β 240
ω 240
Методика «тяжелых атомов» 135
Меченые атомы 46
Микроволновая спектроскопия 74
Миллера индексы 131
Модель
кинетики реакций 264
отталкивающихся электронных пар 108
потенциального ящика 251
ССП 191, 274
Уэланда 267
Мозли уравнение 50
Молекулярная поляризация 119
Молекулярные диаграммы 230, 234
Молекулярные решетки 126, 143
Молекулярные состояния 101
Молекулярный вес 12
Молярная теплоемкость 21, 27
идеальных твердых тел 25
Молярный объем 14, 44
Момент инерции 75
молекулы CO 77
Момент количества движения 60, 62
Морзе
кривая 258
функция 78
Мультиплетность 64

Натрия D-линия 53
Нафталин 276
анион-радикал 272
Неальтернантные системы 227
Недиагональные матричные элементы 243
Нееля температура 170
Нейтрино 38
Нейтрон 39
Нейтронный пучок 91
Несвязывающие орбитали 230
Нитрат-ион 112
Нитро-соединения 111
Нормировка функции состояния 180, 227
Нормировочные коэффициенты 208

Облучение электронами 47
Обменное вырождение 93
Образование электронных пар 37
Одноэлектронная модель 62
Одноэлектронная функция плотности 219
Оператор
импульса 34
момента количества движения 60
Операции симметрии 145
Оптические электроны 51
Ориентационная поляризация 120
Орто-водород 77
Ортогонализация функций состояния 182
Ортогональность функций состояния 180, 248
Осциллятор 28
гармонический 78
сила 262

Пара-водород 77
Парамагнетизм 153
кислорода 115
Параметры поля лигандов 162
Паули принцип 35, 63, 64, 97, 208, 224, 247
Пашена серия 51
Пентален 276
Перекрывание максимальное 205
Период кристаллической решетки 245
Планка квант действия 28
Плотнейшая упаковка 16
Плотность
заряда 228, 242
— классическая 207
электронная 97
Позитрон 38
Показатель преломления 119
Полуширина полосы поглощения 262
Поляризация
заряда 219
спиновая 274
Поляризуемость 118
Полярные координаты 184
Полупроводники
примесные 175
собственные 173
Полярные молекулы 118
Порядок связи 228, 242, 259, 278
Постоянная
Больцмана 13
Планка 28
решетки 131
Ридберга 50
экранирования 150, 194
Поступательное движение 18
Потенциал ионизации 236
Правила отбора 53
Приведенная масса 75
Принцип соответствия 33
Проводник металлический 173
Произведение функций состояния 93
Пространственная решетка 15
Протон 39
Протонный резонанс 88
Пфунда серия 51

Работа выхода 29
Радиальная функция 188
Радиоактивность 41
Радиус ионов 140
Разложение определителей 225

Разрыхляющие электроны 103
Распределение
электронной плотности, диаграммы 225
π-электронной плотности 228
Расщепление ядер 42
Реакции замещения 266
Реальные кристаллы 245
Регулировочные параметры 251
Резонансная частота 88
Резонансная энергия 112
Резонансный интеграл 198, 223
γ-Резонансная спектроскопия 157
Релаксационные процессы 87
Рентгеногониометр 134
Рентгеноструктурный анализ 130
Решеточный потенциал периодический 245

Сверхтонкая структура 90, 271
Свободная валентность 232
Свободная электронная пара 109
Связь при помощи электронной пары 100
π-Связи 110
Связывающие электроны 103
σ-Силовая постоянная 259
Симметрия молекул 145
Синглетные состояния 211
Синусоидальная функция 246
Скорость
молекул 18
реакции 267
Слейтера
определитель 208
функции 194, 217
Смешанные кристаллы 175
внедрения 175
замещения 175
Собственное значение 56
Собственные колебания 28, 54
Собственные функции 56, 94
Спектроскопия
диффузного отражения 82
инфракрасная 83
комбинационного рассеяния **82**
Спектры
КР 82
растворов 81
рентгеновские 48, 49
щелочных металлов 52
электронных переходов 80
ЯМР 84
Спин ядра 40, 267, 268
Спиновая орбиталь 209
Спиновая плотность 267
Спиновая функция 35
Спиновое магнитное квантовое число 63
Спиновый гамильтониан 268
Спиновый момент количества движения 34, 62
Спин-орбитальное взаимодействие 35
Спин-спиновое взаимодействие 89
Сродство к электрону 139, 236

Степени свободы 22
вращательного движения 23
колебательного движения 23
поступательного движения 23
Стехиометрия 10
Стробоскопический эффект 20
СЭ-модель в методе МО 244

Таблицы характеров 280
Температура
вырождения 171
характеристическая 28
Теорема вириала 206
Теория поля лигандов 144, 243
Теплопроводность 23
Термическая ионизация 30
Термов схема 52, 116, 225
Термодиффузия 23
Термоэмиссия 30
Типы кристаллических решеток **140**
Топологические матрицы 225
Трехцентровая связь 230
Триплетное состояние 211, 263

Углерод, валентные состояния 105
Удельное вращение 159
Уравнение состояния идеального газа 12
Уэланда модель 267

Характеристическая температура 28
Хартри — Фока метод самосогласованного поля (метод ССП) 190, 216
Химический сдвиг 88, 157
Хиральность 158
Хюккеля
коэффициент 278
матрица 235
метод МО 216, 222
правило 249
расширенный метод 236

Фазовая постоянная 135
Фазы интерметаллические 175
g-Фактор 88
Фарадея закон 26, 45
Ферми
граничная энергия 171
изотропное контактное взаимодействие 269
корреляция 95, 96, 215
уровень 253
энергия 253
Фермионы 37
Ферромагнетизм 169
Фотоны 28
Фотоэлектрический эффект **28**
Франка — Кондона принцип **81**
Фульвен 235, 276
d-Функции 59

Функция
вероятности нахождения электрона 97
состояния симметричная 35, 36
— антисимметричная 35, 36
Фурье
анализ 134
ряды 245

Цианиновые красители 251

Число размещений 231
Число соударений 23

Шаровые функции 185
Шёнфлиса символика 147
Шредингера уравнение **33, 72**
одноэлектронное 102

Щелочные металлы, спектры 52

Эйнштейна
коэффициент 261
уравнение 31
Эквивалентные орбитали 118, 243
s-Электроны 58
Электронная конфигурация 62
Электронная корреляция 215
π-Электронная система «возмущенная» 240
Электронные спектры 261
Электронный газ 170
Электронный парамагнитный (спиновый) резонанс 270
Электроотрицательность 121
Элементарная ячейка 130
Элементарные частицы 37
Элементарный заряд 30
Элементы побочных групп 70
Энергетический баланс при образовании молекулы 206
Энергия
активации 267
диссоциации 78
ионизации 30
— атома водорода 51
кинетическая 33
нулевой точки 79
потенциальная 33
кристаллической решетки 135
π-связей 258
связи в ядре 40, 99
стабилизации в поле лигандов (ЭСПЛ) 163
Этилен 110
Эффект насыщения 87
Эффективное поле ядра 63
Эффективный заряд ядра 190

Юм-Розери правило 176

Ядерные реакции 41—43
Ядерные силы 40

СОДЕРЖАНИЕ

Предисловие 5
Предисловие автора 7

Часть I.
ОСНОВНЫЕ ПОНЯТИЯ ХИМИЧЕСКОЙ СВЯЗИ

1. Атомистическая структура материи 9
1.1. Закон сохранения массы 9
1.2. Закон постоянных и кратных отношений 10
1.3. Закон Гей-Люссака, Гумбольта и Авогадро. Химические уравнения 11
1.4. Идеальные газы, уравнение состояния, определение молекулярных весов 12
1.5. Идеальное твердое тело 15
2. Кинетическая теория материи 18
2.1. Молярная теплоемкость идеальных газов 21
2.2. Число соударений и средняя длина свободного пробега, диффузия и теплопроводность 23
2.3. Молярная теплоемкость идеальных твердых тел . 25
3. Основы квантовой теории 26
3.1. Классическая физика и атомарная структура материи 26
3.2. Квант действия, квантовая теория молярной теплоемкости 27
3.3. Фотоэлектрический эффект. Фотоны 28
3.4. Электроны 30
3.5. Квантовая теория и классическая физика 32
3.6. Элементарное изложение основных положений квантовой механики 33
4. Элементарные частицы и атомное ядро 36
4.1. Элементарные частицы 37
4.1.1. Обзор некоторых важнейших элементарных частиц 38
А. Лептоны и мезоны 38
Б. Барионы (тяжелые частицы) 39
В. Гипероны и K-мезоны (сверхтяжелые частицы) 40
4.2. Атомное ядро 40
4.3. Радиоактивность, ядерные реакции 41
4.4. Стабильные и нестабильные нуклиды 43

5. Электронные оболочки атомов 46
5.1. Основные состояния атома: экспериментальные обоснования 46
5.1.1. Опыты по электронному облучению 47
5.1.2. Рентгеновские спектры 48
5.1.3. Оптические спектры 50
5.2. Атомы водорода, основное состояние 53
5.3. Атом водорода, возбужденные состояния 57
5.4. Момент количества движения. Атом водорода в магнитном поле 60
5.5. Электронные конфигурации, атомные состояния, периодическая система 62
5.6. Границы применимости одноэлектронной модели, атомы и молекулы 70
6. Формы проявления химической связи 71
6.1. Уровни энергии и структура молекул 71
6.1.1. Вращательные спектры 71
6.1.2. Вращательно-колебательные спектры 78
6.1.3. Спектры электронных переходов 80
6.1.4. Спектры растворов 81
6.1.5. Спектры комбинационного рассеяния (спектры КР) 82
6.1.6. Спектры ядерного магнитного резонанса (спектры ЯМР) 84
6.1.7. Дифракционные методы 90
6.2. Химическая связь. Молекула водорода 92
6.2.1. Обменное вырождение 92
6.2.2. Учет электростатического взаимодействия . . . 95
6.2.3. Связь при помощи электронных пар 100
6.2.4. Молекулярные состояния (метод МО) 101
6.3. Молекулы с преимущественно ковалентными связями 103
6.3.1. Валентность, валентный угол, гибридизация . . 104
6.3.2. Кратные связи 109
6.3.3. Мезомерия 111
6.3.4. Применение метода МО 113
6.3.5. Полярные молекулы, дипольные моменты . . . 118
6.3.6. Электроотрицательность, ионный характер связи 121
6.3.7. Атомные и молекулярные решетки, межмолекулярные силы 126
6.4. Ионы в кристаллических структурах 129
6.4.1. Применение рентгеновских лучей для исследования структуры 130
6.4.2. Энергия кристаллической решетки 135
6.4.3. Ионные радиусы и типы кристаллических решеток 140
6.4.4. Переходы к другим типам кристаллических решеток 142
6.5. Ионы в поле лигандов 144
6.5.1. Симметрия молекул 145
6.5.2. Комплексные соединения: основы экспериментальных исследований 152

6.5.3. Основные положения магнетохимии 153
6.5.4. Мессбауэровская спектроскопия 157
6.5.5. Дисперсия оптического вращения (ДОВ) и круговой дихроизм (КД) 158
6.5.6. Электростатическая теория комплексов 160
6.5.7. Ковалентные связи в комплексах 166
6.6. Связи в металлах 169
6.6.1. Связи в металлах и металлические решетки, ферро- и антиферромагнетизм 169
6.6.2. Электронный газ 170
6.6.3. Зонная модель (одноэлектронная модель металла) 172
6.6.4. Смешанные кристаллы и интерметаллические фазы 175
6.6.5. Общий обзор типов связей в твердых телах . . 176

Часть II

ВВЕДЕНИЕ В КВАНТОВОХИМИЧЕСКИЕ РАСЧЕТЫ

1. Нормировка и ортогонализация фуикций состояния . . 180
2. Одиоэлектрониый атом, функции водорода 184
2.1. Угловая составляющая 185
2.2. Радиальная составляющая 188
2.3. Переход к многоэлектронным атомам 190
3. Миогоэлектроиные атомы: модель ССП 191
3.1. Слейтеровские функцнн 194
3.2. Введение атомарных единиц. 196
4. Введение в рассмотрение иона H_2^+ методом МО 197
4.1. Запрет пересечения 203
4.2. Максимальное перекрывание 205
4.3. Теорема вириала, баланс энергии при образовании молекулы 206
5. Аитисимметрия и конфигурации на примере молекулы H_2. Сравиение методов МО и ВС 208
5.1. Рассмотрение молекулы H_2 в методе МО, конфигурационное взаимодействие 210
5.2. Рассмотрение молекулы H_2 в рамках метода ВС, ионные состояния 212
5.3. Сравнение методов МО и ВС 214
5.4. Перспективы развития 216
6. Модель МОХ (метод МО Хюккеля) 222
6.1. Введение, этилен 222
6.2. Бутадиен ($\overset{1}{C}—\overset{2}{C}—\overset{3}{C}—\overset{4}{C}$), молекулярные днаграммы 224
6.2.1. Альтернантные н неальтернантные системы . . 227
6.2.2. Порядок связи и плотность заряда 228
6.3. *Упражнения к теории Хюккеля* 230
6.3.1. Определение вековых определителей, корней и собственных векторов для аллильного радикала и соответствующих катион- и анион-радикалов 230

6.3.2. Определение дипольного момента метиленциклопропена . . . 232
6.3.3. Построение матриц Хюккеля . . . 235
6.4. Усовершенствования и расширение подхода МОХ . 236
6.4.1. Учет интегралов перекрывания . . . 236
6.4.2. Вариации α и β . . . 239
6.4.3. Связь q_m и p_{mn} с $\delta\alpha$ и $\delta\beta$ . . . 240
6.4.4. Распространение метода МОХ на другие системы . . . 242

7. Модель свободного электрона в методе МО (модель СЭ) . 244
7.1. Модель МО и зонная модель, электронный газ . . . 244
7.2. Модель СЭ: применение в органической химии . . 245
7.3. Модель СЭ и металлическая связь . . . 253

8. Некоторые корреляции с экспериментом . . . 258
8.1. Межатомные расстояния . . . 258
8.2. Дипольные моменты . . . 261
8.3. Электронные спектры . . . 261
8.4. Предварительные замечания к моделям, описывающим кинетику реакций . . . 264
8.5. Спиновые плотности . . . 267

ПРИЛОЖЕНИЯ

П.1. Собственные значения и коэффициенты линейных комбинаций в теории МОХ для некоторых соединений . . . 275
Результаты машинных расчетов . . . 275
Табличные издания . . . 277

П.2. Таблицы характеров важнейших точечных групп . . . 280

П.3. Список рекомендуемой литературы . . . 284
Вводные работы и квантовохимические монографии . . 284
Теория групп и квантовая механика . . . 285
Теория поля лигандов . . . 286
Теоретическая органическая химия . . . 287

Предметный указатель . . . 288

УВАЖАЕМЫЙ ЧИТАТЕЛЬ!

Ваши замечания о содержании книги, ее оформлении, качестве перевода и другие просим присылать по адресу: 129820, Москва, И-110, ГСП, 1-й Рижский пер., д. 2, издательство «Мир».

В. Хабердитцл

Строение материи и химическая связь